

明 細 書

複合粒子及び分散体

技術分野

- [0001] 本発明は、単一成分(樹脂など)で形成された粒子(樹脂粒子など)からは達成し得ない特性を備えた複合粒子(複合樹脂粒子など)、この複合粒子を得るための分散体、及び複合粒子の製造方法に関する。より詳細には、化粧料、インクジェットプリンタなどに使用されるインクや着色粒子などの画像記録材料、粉体塗料などの塗料などの分野においても有用な複合粒子(マイクロカプセルなど)に関する。

背景技術

- [0002] 従来、樹脂粒子を製造する方法としては、機械的な粉碎法、例えば、樹脂や樹脂組成物を、クラッシャーなどで粗粉碎した後、ジェットミルなどを用いて微粉碎し、その後風力分級機などにより分級する方法が利用されている。しかし、このような方法では、製造機器が高価であることに加え、得られた粒子も不定形で、粒子サイズにばらつきがある。樹脂粒子のサイズを揃えるためには、分級する必要があり、分級により、利用できないサイズの樹脂粒子が大量に生成するため、経済的にも不利である。また、粒子同士のブロッキング、分散性、流動性などの観点から、球状の粒子が好ましいものの、機械的な粉碎法では、球状の微粒子を得ることは不可能である。
- [0003] また、特開平10-176065号公報(特許文献1)には、微粉末化する熱可塑性樹脂(a)に、他の1種類以上の熱可塑性樹脂(b)を溶融混練することにより、樹脂(a)が分散相、樹脂(b)が連続相を構成する樹脂組成物を得て、樹脂(a)は溶解せず、樹脂(b)が溶解するような溶媒で前記樹脂組成物を洗浄することにより、樹脂(a)の球状微粒子を得る方法が開示されている。しかし、この方法においては、分散相と連続相とがそれぞれ非相溶である必要があるだけでなく、分散相の樹脂の種類によって、連続相の樹脂と溶媒との適正な組み合わせを選択する必要があるため、樹脂同士の組み合わせが制限されるだけでなく、樹脂及び溶媒の組み合わせについても制限される。また、この方法を利用して複数の樹脂で構成された微粒子を製造しようとすると、分散相の樹脂同士の組み合わせ、分散相の樹脂と連続相の樹脂との組み合わせのみならず、

洗浄溶媒の種類なども大きく制限される。特に、このような系において、コアシェル型構造の複合粒子を得ることは非常に困難である。さらに連続相を形成する樹脂は、製品となる樹脂微粒子にはなんら関与しないため、最終的に回収されるか、あるいは溶解状態のまま廃棄されることになる。しかし、溶液中の樹脂を回収することは、非常に困難であるばかりか、樹脂微粒子の製造コストを上昇させる要因となる。また、樹脂溶液を廃液としてそのまま廃棄した場合、環境への悪影響も懸念される。

[0004] 特開昭60-13816号公報(特許文献2)には、ポリエチレングリコールと熱可塑性樹脂とを熔融攪拌した後に、水中に投入して両ポリマーを凝固させ、その後、水を用いて、ポリエチレングリコールを除去する熱可塑性樹脂粒子の製造方法が提案されている。特開昭61-9433号公報(特許文献3)には、熱可塑性樹脂とポリエチレンオキサイドとを熔融攪拌した後に冷却させ、水を用いて、ポリエチレンオキサイドを除去する熱可塑性樹脂粒子の製造方法が開示されている。特開平9-165457号公報(特許文献4)には、ポリビニルアルコール系樹脂、変性澱粉、ポリエチレンオキサイドなどの熔融形成可能な水溶性高分子と、熱可塑性樹脂とを混合して熔融成形物を得た後、水を用いて、成形物から水溶性高分子を除去する樹脂微粒子の製造方法が開示されている。

[0005] しかし、これらの方法においても、樹脂と水溶性高分子とが非相溶性である必要があるため、選択できる樹脂の組合せが限定されるだけでなく、得られる樹脂粒子の粒子径分布の均一性も十分ではない。特に複数の樹脂で構成された樹脂粒子を形成すると、樹脂と水溶性高分子との組合せも樹脂粒子の形成に大きく影響するため、使用できる原料が大きく制限される。さらに、これらの水溶性高分子は、水への溶解度が小さいため、溶解させるために大量の水が必要であるとともに、溶解速度が遅いため、生産性を著しく低下させる。また、このような水溶性高分子は、非天然物由来である場合が多いため、このような水溶性高分子を溶解した廃液は、環境に悪影響を及ぼす。

[0006] 一方、コアシェル構造を有する樹脂微粒子を得る方法としては、コアとなる樹脂の微粒子を合成した後、重合性単量体を重合するシード乳化重合法が最も一般的である。例えば、特開平7-70255号公報(特許文献5)に、アルキルアクリレート系ゴム状

コア部と、メチルメタクリレート系ガラス状シェル部を有するコアシェルポリマーの製造法が示されている。

- [0007] しかし、シード乳化重合法では、粒径 $1\mu\text{m}$ を超えかつ粒径分布の狭い粒子を安定に製造することが困難であり、適用可能な樹脂は、ラジカル重合可能な単量体を用いた樹脂に限られる。そのため、縮合反応や硬化又は架橋反応により得られる樹脂には適用不可能である。

特許文献1:特開平10-176065号公報(請求項1)

特許文献2:特開昭60-13816号公報

特許文献3:特開昭61-9433号公報

特許文献4:特開平9-165457号公報

特許文献5:特開平7-70255号公報(請求項1)

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0008] 従って、本発明の目的は、複数の有機固体物質(樹脂など)で構成された複合粒子(複合樹脂粒子など)であっても、分散相とマトリックスとの相溶性又は非相溶性及び耐溶剤性の如何に拘わらず、簡便な方法により複合粒子(複合樹脂粒子など)を工業的に有利に製造できる分散体、この分散体から複合粒子を製造する方法、及び複合粒子を提供することにある。

- [0009] 本発明の他の目的は、重合方法の如何に拘わらず、種々の有機固体物質(樹脂など)に適用でき、コア-シェル構造を有する複合粒子(複合樹脂粒子など)を製造するのに有用な分散体、複合粒子の製造方法及び複合粒子を提供することにある。

- [0010] 本発明のさらに他の目的は、粒径が大きくても、コア-シェル構造などの構造を有する複合粒子を安定に製造可能な分散体、複合粒子の製造方法及び複合粒子を提供することにある。

- [0011] 本発明の別の目的は、粒度分布幅を狭くできるとともに複合粒子の粒子サイズをコントロールでき、球状の複合粒子を得るのに有用な分散体、複合粒子の製造方法及び複合粒子を提供することにある。

- [0012] 本発明の別の目的は、廃液等による環境負荷を低減できる分散体、及び複合粒子

の製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0013] 本発明者は、前記課題を解決するため鋭意検討した結果、少なくともオリゴ糖で構成された助剤成分を分散体のマトリックスとして用いると、複数の有機固体物質(樹脂など)であっても、複合構造(例えば、コア-シェル構造など)を有する粒子状の分散相を安定に形成でき、さらに助剤成分を水性媒体などにより溶出又は抽出することにより、複数の有機固体物質(樹脂など)の性能を兼ね備えた複合粒子(複合樹脂粒子など)が得られることを見出し、本発明を完成した。

[0014] すなわち、本発明の複合粒子は、有機固体成分(樹脂成分など)(A)で構成されており、この有機固体成分(A)は、少なくともオリゴ糖(B1)を含む水溶性助剤成分(B)に対して異なる親和性を有する複数の有機固体物質(樹脂など)で構成されている。前記複数の有機固体物質(樹脂など)はアロイを形成していてもよい。また、複合粒子は、第1の有機固体物質(樹脂など)(A1)を含む芯部(コア)と、第2の有機固体物質(樹脂など)(A2)を含む殻部(シェル)とで構成されたコア-シェル構造を有していてもよい。コア-シェル構造において、殻部の厚みは、 $1\mu\text{m}$ 以下、例えば、 10nm 〜 $1\mu\text{m}$ 程度であってもよい。前記複数の有機固体物質のうち少なくとも1つの有機固体物質(樹脂など)は、非付加重合反応により得られる樹脂であってもよい。有機固体成分(A)は、助剤成分(B)に対する親和性の異なる第1の有機固体物質(樹脂など)(A1)と第2の有機固体物質(樹脂など)(A2)とで構成されていてもよく、前記第1の有機固体物質(樹脂など)(A1)と第2の有機固体物質(樹脂など)(A2)との割合(重量比)は、 $(A1)/(A2)=30/70\sim 99/1$ であってもよい。有機固体成分(A)は、疎水性樹脂(A1)と、ヒドロキシル基、カルボキシル基、アミノ基、イミノ基、エーテル基、オキシアルキレン基、エステル基及びアミド基から選択された少なくとも一種の親水性基を有する親水性樹脂(A2)とで構成してもよい。前記親水性樹脂(A2)は、酢酸ビニル系樹脂、ポリビニルアルコール系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリウレタン系樹脂及びセルロース誘導体から選択された少なくとも一種を含有していてもよい。前記複合粒子は、平均粒子径 $0.1\sim 100\mu\text{m}$ 及び平均粒子径の変動係数60以下を有し、粒子の長径と短径との長さ比が、長径/短径=1.

5/1〜1/1の球状粒子であってもよい。

- [0015] 本発明には、複数の有機固体物質を含む有機固体成分(A)で構成された粒子状の分散相が、少なくともオリゴ糖(B1)を含む水溶性助剤成分(B)で構成されたマトリックスに分散している分散体も含まれる。分散体において、前記有機固体成分(A)は、助剤成分(B)に対して親和性の低い第1の有機固体物質(樹脂など)(A1)と親和性の高い第2の有機固体物質(樹脂など)(A2)とで構成してもよく、前記第1の有機固体物質(A1)と前記第2の有機固体物質(A2)とは互いに非相溶であってもよい。
- [0016] 前記オリゴ糖(B1)は少なくとも四糖類で構成してもよい。オリゴ糖(B1)は、デンプン糖、ガラクトオリゴ糖、カップリングシュガー、フルクトオリゴ糖、キシロオリゴ糖、大豆オリゴ糖、キチンオリゴ糖及びキトサンオリゴ糖から選択された少なくとも一種で構成してもよい。オリゴ糖(B1)の50重量%水溶液の粘度は、温度25℃でB型粘度計で測定したとき、1Pa・s以上であってもよい。助剤成分(B)は、オリゴ糖(B1)とこのオリゴ糖(B1)を可塑化するための水溶性可塑化成分(B2)とで構成してもよい。オリゴ糖(B1)と可塑化成分(B2)とを組み合わせるとオリゴ糖(B1)が熱分解するオリゴ糖であっても、有効に可塑化又は軟化できる。オリゴ糖(B1)は、有機固体成分(A)を構成する複数の有機固体物質(樹脂など)のそれぞれの熱変形温度よりも高い温度(例えば、90〜290℃程度)で融点又は軟化点を示すか、若しくは分解(熱分解)してもよく、可塑化成分(B2)の融点又は軟化点は、前記複数の有機固体物質のうち少なくとも1つの有機固体物質(樹脂など)の熱変形温度以下であってもよい。可塑化成分(B2)は、糖類(単糖類や二糖類など)及び糖アルコール(エリスリトール、ペンタエリスリトール、アラビトール、リビトール、キシリトール、ソルビトール、ズルシトール及びマンニトールなど)から選択された少なくとも一種で構成してもよい。オリゴ糖(B1)と可塑化成分(B2)との割合(重量比)は、オリゴ糖(B1)/可塑化成分(B2)=99/1〜50/50であってもよい。有機固体成分(A)が複数の樹脂で構成されており、この複数の樹脂のそれぞれが、JIS K 7206で規定されるピカット軟化点60〜300℃を有し、温度25℃でB型粘度計で測定したとき、オリゴ糖(B1)の50重量%水溶液の粘度は3〜100Pa・sであり、前記複数の樹脂のピカット軟化点のうち最も低いピカット軟化点より30℃高い温度でJIS K 7210で規定されるメルトフローレートを測定したとき、オリゴ糖(B1)と可塑化成分

分(B2)とで構成された助剤成分(B)のメルトフローレートは1以上であつてもよい。有機固体成分(A)と助剤成分(B)との割合(重量比)は、有機固体成分(A)/助剤成分(B)=55/45〜1/99であつてもよい。

[0017] 本発明には、さらに、前記分散体から、助剤成分(B)を溶出し、複数の有機固体物質(樹脂など)を含む有機固体成分(A)で構成された複合粒子(複合樹脂粒子など)を製造する方法も含まれる。

[0018] なお、本発明において、分散体は、複数の有機固体物質で構成された有機固体成分と助剤成分とで、分散系を形成する樹脂組成物であつてもよく、両者を同義に用いる場合がある。また、本発明において、複数の有機固体物質で構成された有機固体成分又は複合化された複数の有機固体物質を単に「有機固体成分」、複数の樹脂で構成された樹脂成分又は複合化された複数の樹脂を「樹脂成分」、水溶性助剤成分を「助剤成分」と称する場合がある。なお、球状とは、真球に限らず、長径と短径との長さの比が、長径/短径=1.5/1〜1/1程度である形状を包含する。

[0019] 本明細書において、「有機固体成分」とは、固体であるかぎり、炭素系の有機化合物に限らず、ケイ素化合物(シリコーン樹脂など)なども含む意味で用いる。

発明の効果

[0020] 本発明では、分散体のマトリックスを少なくともオリゴ糖で構成された水溶性助剤成分で構成するので、複数の有機固体物質で構成された複合粒子であつても、分散相とマトリックスとの親和性(相溶性又は非相溶性)及び耐溶剤性の如何に拘わらず、簡便な方法により分散相に対応する複合粒子を工業的に有利に製造できる。また、重合方法の如何に拘わらず、種々の樹脂に適用でき、コア-シェル構造などの構造を有する複合粒子を製造できる。粒径が大きくても、安定にコア-シェル構造を有する複合粒子を製造できる。粒度分布幅を狭くできるとともに複合樹脂粒子の粒子サイズをコントロールすることもでき、球状の複合粒子を得ることもできる。また、水溶性助剤成分は、天然由来成分であるため、廃液等による環境負荷を低減できる。

図面の簡単な説明

[0021] [図1]図1は実施例2で得られた複合樹脂粒子の透過型電子顕微鏡写真である。

[図2]図2は実施例2の複合樹脂粒子をテトラヒドロフランにより処理した後の粒子の

状態を示す透過型電子顕微鏡写真である。

[図3]図3は実施例2の複合樹脂粒子の断面を示す透過型電子顕微鏡写真である。

発明の詳細な説明

[0022] [分散体]

本発明の分散体では、複数の有機固体物質を含む有機固体成分(A)で構成された粒子状の分散相が、少なくともオリゴ糖(B1)を含む水溶性助剤成分(B)で構成されたマトリックスに分散している。

[0023] (A)溶融可能な有機固体成分

複数の有機固体物質の組合せは特に制限されず、互いに相溶性の有機固体物質(樹脂など)であってもよく、互いに非相溶性の有機固体物質(樹脂など)であってもよい。分散相(又は複合粒子)において、例えば、互いに相溶性の複数の有機固体物質(樹脂など)を用いてアロイを形成してもよく、互いに非相溶の複数の有機固体物質(樹脂など)を用いて、相分離構造(例えば、海島構造、共連続相構造、コア-シェル構造(多層のコア-シェル構造も含む)など)を形成してもよい。

[0024] 有機固体成分(A)を構成する複数の有機固体物質は、以下に例示する物質(低分子化合物、高分子化合物)から適宜選択して組み合わせることができる。

[0025] 溶融可能な有機固体成分(A)としては、通常、水溶性助剤(B)に対して非相溶又は疎水性成分(非水溶性成分)が使用できる。前記有機固体成分(A)は、通常、室温(15〜25℃程度)で固体であり、低分子化合物であってもよく、高分子化合物(又は樹脂)であってもよい。低分子有機固体成分(A)の融点は、40〜280℃(好ましくは50〜270℃、さらに好ましくは70〜260℃)程度であってもよく、100〜260℃程度の比較的高い融点を有する化合物も使用できる。

[0026] 低分子の有機固体成分(A)としては、例えば、ワックス類又は脂質類、安定化剤(ヒンダードフェノール系、ヒンダードアミン系、リン系などの酸化防止剤、ベンゾフェノン系、サリチル酸系紫外線吸収剤、ヒンダードアミン系光安定剤などの紫外線吸収剤や光安定剤など)、帯電防止剤、難燃剤、滑剤、結晶核剤、加硫促進剤、老化防止剤、加硫剤などが例示できる。前記ワックス類又は脂質類としては、脂肪族炭化水素系ワックス(ポリエチレン、ポリプロピレンワックスなどのポリオレフィン系ワックス、パラ

フィン系ワックス、マイクロクリスタリンワックスなど)、植物性又は動物性ワックス(カルナウバワックス、ミツロウ、セラックワックス、モンタンワックスなど)、高級脂肪酸エステル(グリセリン脂肪酸エステル、ジグリセリン脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステルなど)、脂肪酸アミド(ステアリン酸アミド、エルカ酸アミドなど)、アルキレンビス脂肪酸アミド(メチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビスヒドロキシステアリン酸アミドなど)、脂肪酸金属塩(ラウリン酸バリウム、ラウリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸マグネシウムなどの高級脂肪酸多価金属塩など)などが例示できる。なお、上記ワックス類又は脂質類は滑剤としても使用できる。これらの成分は単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

[0027] 本発明では、このような低分子有機固体成分であっても、前記水溶性助剤(B)と組み合わせることにより、粒子(特に真球状の粒子)として得ることができるので、低分子有機固体成分(A)の取扱い性を向上できる。

[0028] 有機固体成分(A)としては、高分子化合物(樹脂)を用いる場合が多い。前記樹脂としては、熱硬化性樹脂[例えば、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ジアリルフタレート樹脂、シリコーン樹脂(シリコーンゴム、シリコーンワニスなど)など]であってもよいが、通常、熱可塑性樹脂、例えば、縮合系熱可塑性樹脂[例えば、ポリエステル系樹脂(例えば、芳香族ポリエステル系樹脂や脂肪族ポリエステル系樹脂など)、ポリアミド系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリ(チオ)エーテル系樹脂(例えば、ポリアセタール系樹脂、ポリフェニレンエーテル系樹脂、ポリスルフィド系樹脂、ポリエーテルケトン系樹脂など)、ポリカーボネート系樹脂、ポリスルホン系樹脂、ポリイミド系樹脂など]、ビニル重合(付加重合)系熱可塑性樹脂[ポリオレフィン系樹脂、(メタ)アクリル系樹脂、スチレン系樹脂、ビニル系樹脂(例えば、ハロゲン含有樹脂、ビニルエステル系樹脂、ビニルアルコール系樹脂など)など]、セルロース誘導体などの天然物由来樹脂、熱可塑性シリコーン樹脂などが挙げられる。

[0029] (1) ポリエステル系樹脂

ポリエステル系樹脂としては、例えば、ジカルボン酸成分とジオール成分との重縮合により得られるホモポリエステル又はコポリエステル;オキシカルボン酸を重縮合さ

せて得られるホモポリエステル又はコポリエステル;ラク톤を開環重合させて得られるホモポリエステル又はコポリエステルが挙げられる。これらのポリエステル系樹脂は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

- [0030] ジカルボン酸成分としては、例えば、芳香族ジカルボン酸[例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸;メチルテレフタル酸、メチルイソフタル酸などのアルキル置換フタル酸;ナフタレンジカルボン酸(2, 6-ナフタレンジカルボン酸、2, 7-ナフタレンジカルボン酸、1, 5-ナフタレンジカルボン酸など);4, 4'-ジフェニルジカルボン酸、3, 4'-ジフェニルジカルボン酸などのジフェニルジカルボン酸;4, 4'-ジフェノキシエタンジカルボン酸などのジフェノキシエタンジカルボン酸;ジフェニルエーテル-4, 4'-ジカルボン酸などのジフェニルエーテルジカルボン酸;ジフェニルメタンジカルボン酸、ジフェニルエタンジカルボン酸などのジフェニルアルカンジカルボン酸;ジフェニルケトンジカルボン酸などの炭素数8〜20程度の芳香族ジカルボン酸など]、脂肪族ジカルボン酸(例えば、シュウ酸、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、ヘキサデカンジカルボン酸、ダイマー酸などの炭素数2〜40程度の脂肪族ジカルボン酸など)、脂環族ジカルボン酸(例えば、シクロヘキサレンジカルボン酸、ヘキサヒドロフタル酸、ヘキサヒドロイソフタル酸、ヘキサヒドロテレフタル酸、ハイミック酸などの炭素数8〜12程度の脂環族ジカルボン酸など)などが挙げられる。これらのジカルボン酸成分は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。
- [0031] なお、ジカルボン酸成分には、エステル形成可能な誘導体、例えば、ジメチルエステルなどの低級アルキルエステル、酸無水物、酸クロライドなどの酸ハライドなども含まれる。

- [0032] ジオール成分としては、例えば、脂肪族 C_{2-12} ジオール(例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、ヘキサジオール、ポリ C_{2-4} アルキレングリコール(ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール等)等)、脂環族 C_{6-12} ジオール(例えば、シクロヘキサジオール、シクロヘキサジメタノール等)、芳香族 C_{6-20} ジオール(例えば、レゾルシノール、ヒドロキノン、ナフタレンジオール、ビスフェノールA, F, ADなどのビスフェノール類、ビスフェノール類のアルキレンオキサイド付加体など)などが挙げられる。これらのジ

オール成分は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

- [0033] オキシカルボン酸としては、例えば、グリコール酸、乳酸、オキシプロピオン酸、オキシ酪酸、グリセリン酸、タルトロン酸などの脂肪族 C_{2-6} オキシカルボン酸；ヒドロキシ安息香酸、オキシナフトエ酸などの芳香族オキシカルボン酸などが挙げられる。これらのオキシカルボン酸は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。
- [0034] ラクトンとしては、例えば、プロピオラクトン、ブチロラクトン、バレロラクトン、カプロラクトン等の C_{3-12} ラクトンが挙げられる。これらのラクトンは、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。これらのラクトンのうち、 C_{4-10} ラクトン、特にカプロラクトン（例えば、 ϵ -カプロラクトンなど）が好ましい。
- [0035] ポリエステル系樹脂には、芳香族ポリエステル系樹脂や脂肪族ポリエステル系樹脂などが含まれる。
- [0036] 芳香族ポリエステル系樹脂としては、例えば、前記芳香族ジカルボン酸（好ましくは、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、ナフタレンジカルボン酸などの炭素数8〜20程度の芳香族ジカルボン酸など）と、前記脂肪族ジオール（好ましくは、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオールなどの脂肪族 C_{2-12} ジオールなど）又は前記脂環族ジオール（好ましくは、シクロヘキサンジメタノールなどの脂環族 C_{6-20} ジオールなど）との重縮合により得られたホモポリエステル又はコポリエステルなどが挙げられ、好ましくは、アルキレンテレフタレートやアルキレンナフタレートなどのアルキレンアリレート単位を主成分（例えば、50重量%以上）とするホモポリエステル又はコポリエステルなどが例示できる。共重合成分には、繰り返し数が2〜4程度のオキシアルキレン単位を有するポリ C_{2-4} アルキレングリコール[ジエチレングリコールなどのポリ(オキシ- C_{2-4} アルキレン)単位を含むグリコールなど]や炭素数6〜12程度の脂肪族ジカルボン酸（アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸など）などが含まれていてもよい。
- [0037] 具体的には、芳香族ポリエステル系樹脂としては、ポリアルキレンテレフタレート[例えば、ポリ(1, 4-シクロヘキサンジメチレンテレフタレート) (PCT)などのポリシクロアルカンジ C_{1-4} アルキレンテレフタレート；ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリブチレンテレフタレート(PBT)などのポリ C_{2-4} アルキレンテレフタレート]、このポリアルキレン

テレフタレートに対応するポリC₂₋₄ アルキレンナフタレート(例えば、ポリエチレンナフタレートなど)、エチレンテレフタレート単位を主成分として含有するポリエチレンテレフタレートコポリエステル、ブチレンテレフタレート単位を主成分として含有するポリブチレンテレフタレートコポリエステルなどが例示できる。芳香族ポリエステル系樹脂は液晶性ポリエステルであってもよい。

[0038] 脂肪族ポリエステル系樹脂としては、前記脂肪族ジカルボン酸成分(例えば、シュウ酸、コハク酸、アジピン酸などの炭素数2〜6程度の脂肪族ジカルボン酸、好ましくはシュウ酸、コハク酸などの炭素数2〜4程度の脂肪族ジカルボン酸など)と、前記脂肪族ジオール成分(例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、ヘキサングリコール等の脂肪族C₂₋₆ ジオール(C₂₋₆ アルカンジオール)、好ましくはエチレングリコール、1, 4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコールなどの脂肪族C₂₋₄ ジオール(C₂₋₄ アルカンジオール))との重縮合により得られるホモポリエステル又はコポリエステルや、前記脂肪族オキシカルボン酸(例えば、グリコール酸、乳酸、オキシプロピオン酸、オキシ酪酸などの脂肪族C₂₋₆ オキシカルボン酸、好ましくはグリコール酸や乳酸などの脂肪族C₂₋₄ オキシカルボン酸)のホモポリエステル又はコポリエステル、開始剤(2官能や3官能の開始剤、例えば、アルコールなどの活性水素化合物)を用いて前記ラクトン(好ましくは、カプロラクトンなどのC₄₋₁₀ ラクトン)を開環重合して得られるホモポリラクトン又はコポリラクトンが挙げられる。共重合成分には、繰り返し数が2〜4程度のオキシアリキレン単位を有するポリC₂₋₄ アルキレングリコール[ジエチレングリコールなどのポリ(オキシ-C₂₋₄ アルキレン)単位を含むグリコールなど]や、炭素数6〜12程度の脂肪族ジカルボン酸(アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸など)などが含まれていてもよい。

[0039] 具体的には、脂肪族ポリエステル系樹脂としては、例えば、ジカルボン酸成分とジオール成分との重縮合から得られるポリエステル系樹脂(例えば、ポリエチレンオキサザレート、ポリブチレンオキサザレート、ポリネオペンチレンオキサザレートなどのポリC₂₋₆ アルキレンオキサザレート; ポリエチレンサクシネート、ポリブチレンサクシネート、ポリネオペンチレンサクシネートなどのポリC₂₋₆ アルキレンサクシネート; ポリエチレンアジペー

ト、ポリブチレンアジペート、ポリネオペンチレンアジペートなどのポリC₂₋₆ アルキレンアジペートなど)、ポリオキシカルボン酸系樹脂(例えば、ポリグリコール酸、ポリ乳酸、乳酸-グリコール酸共重合体などのヒドロキシC₂₋₁₀ アルカンカルボン酸の単独又は共重合体など)、ポリラクトン系樹脂[例えば、ポリカプロラクトン(ダイセル化学工業(株)製、PCLH7、PCLH4、PCLH1など)などのポリC₃₋₁₂ ラクトン系樹脂など]などが挙げられる。コポリエステルの具体例としては、例えば、2種類のジカルボン酸成分を用いたコポリエステル(例えば、ポリエチレンサクシネート-アジペート共重合樹脂、ポリブチレンサクシネート-アジペート共重合樹脂などのポリC₂₋₄ アルキレンサクシネート-アジペート共重合樹脂など)、ジカルボン酸成分とジオール成分とラクトンとから得られるコポリエステル(例えば、ポリカプロラクトン-ポリブチレンサクシネート共重合樹脂など)などが例示できる。

[0040] 本発明で使用するポリエステル系樹脂は、ウレタン結合を含むポリエステル系樹脂(例えば、ウレタン結合を含む脂肪族ポリエステル系樹脂)であってもよい。ウレタン結合を含むポリエステル系樹脂は、前記ポリエステル系樹脂(低分子量ポリエステルジオールなど)をジイソシアネート(例えば、脂肪族ジイソシアネート)で高分子量化した樹脂が好ましい。

[0041] ジイソシアネートとしては、芳香族ジイソシアネート(例えば、フェニレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネートなど)、芳香脂肪族ジイソシアネート(例えば、キシリレンジイソシアネートなど)、脂環族ジイソシアネート(例えば、イソホロンジイソシアネートなど)、脂肪族ジイソシアネート(例えば、トリメチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ペンタメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネートメチルエステル、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネートなど)等が挙げられる。これらのジイソシアネートは、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。これらのジイソシアネートのうち、脂肪族ジイソシアネート、例えば、ヘキサメチレンジイソシアネートが使用できる。

[0042] ウレタン結合を含むポリエステル系樹脂(例えば、脂肪族ポリエステル系樹脂)としては、昭和高分子(株)製の「ビオノーレ #1000」、「ビオノーレ #3000」、「ビオノーレ #6000」のシリーズなどが挙げられる。

[0043] (2) ポリアミド系樹脂

ポリアミド系樹脂としては、例えば、脂肪族ポリアミド系樹脂、脂環族ポリアミド系樹脂、芳香族ポリアミド系樹脂などが挙げられ、通常、脂肪族ポリアミド系樹脂が使用される。これらのポリアミド系樹脂は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

[0044] 脂肪族ポリアミド系樹脂としては、脂肪族ジアミン成分(テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンなどの C_{4-10} アルキレンジアミン)と脂肪族ジカルボン酸成分(アジピン酸、セバシン酸、ドデカン二酸などの C_{4-20} アルキレンジカルボン酸など)との縮合物(例えば、ポリアミド46、ポリアミド66、ポリアミド610、ポリアミド612、ポリアミド1010、ポリアミド1012、ポリアミド1212など)、ラクタム(ϵ -カプロラクタム、 ω -ラウロラクタムなどの C_{4-20} ラクタムなど)又はアミノカルボン酸(ω -アミノウンデカン酸などの炭素数 C_{4-20} アミノカルボン酸など)の単独又は共重合体(例えば、ポリアミド6、ポリアミド11、ポリアミド12、ポリアミド6/11、ポリアミド6/12など)、これらのポリアミド成分が共重合したコポリアミド(例えば、ポリアミド66/11、ポリアミド66/12など)などが挙げられる。

[0045] さらに、ポリアミド系樹脂は生分解性を有していてもよい。生分解性ポリアミド系樹脂としては、前記脂肪族ジアミン成分(テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンなどの C_{4-10} アルキレンジアミン)と前記脂肪族ジカルボン酸成分(アジピン酸、セバシン酸、ドデカン二酸などの C_{4-20} アルキレンジカルボン酸など)、前記脂肪族ジオール成分(エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオールなどの C_{2-12} アルキレングリコールなど)との縮合物であるポリエステルアミドが挙げられる。

[0046] (3) ポリウレタン系樹脂

ポリウレタン系樹脂は、ジイソシアネート類とポリオール類(例えばジオール類)と必要により鎖伸長剤との反応により得ることができる。ジイソシアネート類としては、ヘキサメチレンジイソシアネート、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネートなどの脂肪族ジイソシアネート類、1, 4-シクロヘキサンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートなどの脂環族ジイソシアネート類、フェニレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、1, 5-ナフタレンジイソシアネートなどの芳香族ジイソシアネート類、キシリレンジイソシアネートなどの芳香脂

肪族ジイソシアネート類などが例示できる。

- [0047] ポリオール類としては、例えば、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリカーボネートポリオールなどが挙げられる。ポリオール類の中でも特にジオール類(ポリエステルジオール、ポリエーテルジオール、ポリカーボネートジオールなど)が好ましい。これらのポリオール成分は単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。
- [0048] ジオール類としては、ポリエステルジオール(コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸などのC₄₋₁₂ 脂肪族ジカルボン酸成分と、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ネオペンチルグリコールなどのC₂₋₁₂ 脂肪族ジオール成分とから得られるポリエステルジオール、ε-カプロラクトンなどのC₄₋₁₂ ラクトン成分から得られるポリエステルジオール、前記脂肪族ジカルボン酸成分及び/又は前記脂肪族ジオール成分と、前記ラクトン成分から得られるポリエステルジオールなど)、ポリエーテルジオール(ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレンブロック共重合体、ポリテトラメチレングリコール、ビスフェノールA-アルキレンオキサイド付加体など)、ポリエステルエーテルジオール(ジオール成分の一部として上記ポリエーテルジオールを用いたポリエステルジオール)などが利用できる。
- [0049] さらに、鎖伸長剤としては、エチレングリコール、プロピレングリコールなどのC₂₋₁₀ アルキレングリコールの他、ジアミン類[脂肪族ジアミン類(エチレンジアミン、トリメチレンジアミン、テトラメチレンジアミンなど直鎖又は分岐鎖状アルキレンジアミン; ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ジプロピレントリアミンなどの直鎖又は分岐鎖状ポリアルキレンポリアミンなど)、脂環族ジアミン類(イソホロンジアミンなど)、芳香族ジアミン類(フェニレンジアミン、キシリレンジアミンなど)など]も使用できる。これらのポリウレタン系樹脂は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

[0050] (4)ポリ(チオ)エーテル系樹脂

ポリ(チオ)エーテル系樹脂には、ポリアルキレングリコール、ポリフェニレンエーテル系樹脂、ポリスルフィド系樹脂(ポリチオエーテル系樹脂)が含まれる。ポリアルキレ

ングリコールとしては、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコール、ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレンブロック共重合体などのアルキレングリコールの単独又は共重合体(ポリC₂₋₄アルキレングリコールなど)などが含まれる。これらのポリ(チオ)エーテル系樹脂は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

[0051] (5) ポリカーボネート系樹脂

ポリカーボネート系樹脂には、ビスフェノール類(ビスフェノールAなど)をベースとする芳香族ポリカーボネート、ジエチレングリコールビスアリルカーボネートなどの脂肪族ポリカーボネートなどが含まれる。これらのポリカーボネート系樹脂は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

[0052] (6) ポリスルホン系樹脂

ポリスルホン系樹脂には、ジハロゲンジフェニルスルホン(ジクロロジフェニルスルホンなど)とビスフェノール類(ビスフェノールA又はその金属塩など)との重縮合により得られるポリスルホン樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリアリルスルホン樹脂(商品名:RADEL)などが例示できる。これらのポリスルホン系樹脂は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

[0053] (7) ポリオレフィン系樹脂

ポリオレフィン系樹脂には、 α -C₂₋₆オレフィンの単独又は共重合体、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体、ポリ(メチルペンテン-1)などのオレフィンの単独又は共重合体、オレフィンと共重合性単量体との共重合体(エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-(メタ)アクリル酸共重合体、エチレン-(メタ)アクリル酸エステル共重合体など)が挙げられる。これらのポリオレフィン系樹脂は単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

[0054] (8) (メタ)アクリル系樹脂

(メタ)アクリル系樹脂としては、(メタ)アクリル系単量体((メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸C₁₋₁₈アルキルエステル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシアルキル、(メタ)アクリル酸グリシジル、(メタ)アクリロニトリルなど)の単独又は共重合体、例えば、ポリ(メタ)アクリル酸メチルなどのポリ(メタ)アクリル酸エステル、メタクリル酸メチル- (メタ)アクリル

酸共重合体、メタクリル酸メチルーアクリル酸エステル(メタ)アクリル酸共重合体、メタクリル酸メチルー(メタ)アクリル酸エステル共重合体、(メタ)アクリル酸エステルースチレン共重合体(MS樹脂など)などが挙げられる。好ましい(メタ)アクリル系樹脂には、ポリ(メタ)アクリル酸C₁₋₅アルキル、メタクリル酸メチルーアクリル酸エステル共重合体、(メタ)アクリル酸エステルースチレン共重合体(MS樹脂など)などが含まれる。これらの(メタ)アクリル系樹脂は単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

[0055] (9)スチレン系樹脂

スチレン系樹脂としては、スチレン系単量体(スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエンなど)の単独又は共重合体(ポリスチレン、スチレンービニルトルエン共重合体、スチレンー α -メチルスチレン共重合体など)、スチレン系単量体と共重合性単量体との共重合体(スチレンーアクリロニトリル共重合体(AS樹脂)、(メタ)アクリル酸エステルースチレン共重合体(MS樹脂など)、スチレンー無水マレイン酸共重合体、スチレンーブタジエンブロック共重合体などの共重合体など;アクリロニトリルーアクリル酸エステルースチレン共重合体(AAS樹脂)、アクリロニトリルー塩素化ポリエチレンースチレン共重合体(ACS樹脂)、アクリロニトリルー酢酸ビニルースチレン共重合体(AXS樹脂)などのスチレン系グラフト共重合体;ゴム成分の存在下、少なくともスチレン系単量体をグラフト重合したグラフト重合体、例えば、耐衝撃性ポリスチレン(HIPS、又はゴムグラフトポリスチレン系樹脂)、アクリロニトリルーブタジエンースチレン共重合体(ABS樹脂)、アクリロニトリルーエチレンプロピレンゴムースチレン共重合体(AES樹脂)など)などが挙げられる。これらのスチレン系樹脂は単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

[0056] (10)ビニル系樹脂

ビニル系樹脂には、ビニル系単量体の単独又は共重合体、あるいは他の共重合可能なモノマーとの共重合体などが含まれる。ビニル系単量体としては、例えば、ハロゲン含有ビニル単量体[例えば、塩素含有ビニル単量体(例えば、塩化ビニル、塩化ビニリデン、クロロブレンなど)、フッ素含有ビニル単量体(例えば、フルオロエチレンなど)など]、カルボン酸ビニルエステル[酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、クロトン酸ビニル、安息香酸ビニルなどのビニルエステルなど]などが挙げられる。これらのビニ

ル系樹脂は単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

[0057] ビニル系樹脂としては、例えば、塩化ビニル系樹脂(例えば、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、塩化ビニリデン-酢酸ビニル共重合体など)、フッ素樹脂(例えば、ポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデン、ポリクロロトリフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、テトラフルオロエチレン-エチレン共重合体など)、ビニルエステル系樹脂(例えば、ポリ酢酸ビニル;エチレン-酢酸ビニル共重合体、酢酸ビニル-塩化ビニル共重合体、酢酸ビニル-(メタ)アクリル酸エステル共重合体などの酢酸ビニル系共重合体など)などが挙げられる。

[0058] また、ビニル系樹脂には、前記ビニルエステル系樹脂の誘導体、例えば、ビニルアルコール系樹脂(例えば、ポリビニルホルマール、ポリビニルブチラールなどのポリビニルアセタール;前記酢酸ビニル系共重合体のケン化物、例えば、エチレン-ビニルアルコール共重合体など)なども含まれる。これらのビニルアルコール系樹脂のうち、酢酸ビニル系共重合体のケン化物、特に、エチレン-ビニルアルコール共重合体が好ましい。酢酸ビニル系共重合体のケン化物において、疎水性モノマーユニット(例えば、エチレン-ビニルアルコール共重合体におけるエチレンユニットなど)の割合を調整することにより、親水性の程度を調整してもよい。酢酸ビニル系共重合体のケン化物を親水性樹脂として用いる場合には、助剤成分(B)に対する親和性の点から、疎水性モノマーユニットの割合を、例えば、10〜40重量%程度に調整してもよい。

[0059] (11)セルロース誘導体

セルロース誘導体としては、セルロースエステル類(セルロースアセテート、セルロースフタレートなど)、セルロースカーバメート類(セルロースフェニルカーバメートなど)、セルロースエーテル類(シアノエチルセルロースなど)が挙げられる。これらのセルロース誘導体は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

[0060] セルロースエステルとしては、例えば、セルロースジアセテート、セルローストリアセテートなどのセルロースアセテート(酢酸セルロース)、セルロースプロピオネート、セ

ルロースブチレート、セルロースアセテートプロピオネート、セルロースアセテートブチレート等の有機酸エステル(又はアシルセルロース);硝酸セルロース、硫酸セルロース、リン酸セルロース等の無機酸エステル;硝酸酢酸セルロースなどの混酸エステル等が挙げられる。

[0061] セルロースエーテルとしては、例えば、アルキルセルロース(例えば、エチルセルロース、イソプロピルセルロース、ブチルセルロースなどのC₂₋₆アルキルセルロースなど)、アラルキルセルロース(例えば、ベンジルセルロースなど)、シアノエチルセルロース等が挙げられる。

[0062] 生分解性の点からは、セルロース誘導体の置換度は低いのが好ましく、例えば、平均置換度2.5以下、好ましくは2以下(例えば、0.1〜2)、さらに好ましくは1.5以下(例えば、0.1〜1.5)程度である。

[0063] (12)熱可塑性エラストマー

熱可塑性エラストマーには、ポリアミド系エラストマー[ハードセグメントとしてのポリアミドブロック(脂肪族ポリアミドなど)と、ソフトセグメントとしての低ガラス転移温度を有するポリエーテル又はポリエステルブロック(ポリオキシテトラメチレン、ポリオキシプロピレンなどのポリオキシC₂₋₄アルキレンブロックなどのエーテルブロック;脂肪族ポリエステルブロックなど)とで構成されたブロック共重合体など]、ポリエステル系エラストマー[ハードセグメントとしてのポリエステルブロック(ポリブチレンテレフタレートなどの芳香族系結晶性ポリエステル、液晶ポリエステルなど)と、ソフトセグメントとしての前記ポリエーテル又はポリエステルブロックとで構成されたブロック共重合体など]、ポリウレタン系エラストマー[ハードセグメントとしてのポリウレタンブロックと、ソフトセグメントとしての前記ポリエーテル又はポリエステルブロックとで構成されたブロック共重合体など]、ポリスチレン系エラストマー[ポリスチレンブロックとジエン又はオレフィンブロックとで構成されたブロック共重合体、例えば、スチレンーブタジエンースチレン(SBS)ブロック共重合体、スチレンーイソプレンースチレン(SIS)ブロック共重合体、スチレンーエチレン・ブチレンースチレンブロック共重合体(SEBS)、スチレンーエチレン・プロピレンースチレンブロックコポリマー(SEPS)、ランダム型のスチレンーブタジエンゴムの水素添加物(HSBR)など]、ポリオレフィン系エラストマー[ハードセグメントとして

のポリオレフィン(ポリエチレン、ポリプロピレンなど)と、ソフトセグメントとしてのゴム成分(エチレン-プロピレンゴム(EPR)、エチレン-プロピレン-ジエンゴム(EPDM)など)とのブレンドなど]、ポリジエン系エラストマー(シンジオタクチック1, 2-ポリブタジエン系エラストマー、トランス1, 4-ポリイソプレン系エラストマー、天然ゴム系エラストマーなど)、塩素系エラストマー[高重合度又は部分架橋の塩化ビニル樹脂(ハードセグメント)と可塑剤で可塑化された塩化ビニル樹脂(ソフトセグメント)とで構成されたブレンド型エラストマー、塩化ビニル樹脂(ハードセグメント)とゴム又はエラストマー成分(部分架橋ニトリルゴム、ポリウレタン系エラストマー、ポリエステル系エラストマーなど)(ソフトセグメント)とで構成されたアロイ型エラストマーなどのポリ塩化ビニル系エラストマー;塩素化ポリエチレンなど]、フッ素系熱可塑性エラストマー[ハードセグメントとしてのフッ素樹脂(テトラフルオロエチレン-エチレン共重合体、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)など)と、ソフトセグメントとしてのフッ素ゴム(フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン-テトラフルオロエチレン三元共重合ポリマーなど)とで構成されたABA型ブロック共重合体など]などが挙げられる。なお、熱可塑性エラストマーがブロック共重合体であるとき、ブロック構造は特に制限されず、トリブロック構造、マルチブロック構造、星形ブロック構造などであってもよい。

樹脂の熱変形温度(例えば、JIS K 7206で規定されるビカット軟化点)は、60〜300℃の範囲から選択でき、例えば、80〜260℃、好ましくは100〜240℃(例えば110〜240℃)、さらに好ましくは120〜230℃(例えば130〜220℃)程度である。

- [0064] 有機固体成分(A)を構成する複数の有機固体物質(樹脂など)は、前記の有機固体物質(低分子化合物、高分子化合物など)から適宜選択でき、例えば、2〜5種、好ましくは2〜3種(例えば、2種)で構成できる。
- [0065] 本発明では、樹脂の重合方法の種類に限られず、付加重合反応可能な単量体を用いた樹脂を用いても分散体又は複合樹脂粒子を得ることができるが、シード重合では得られない非付加重合反応により得られるような樹脂であっても、コア-シェル構造などの複合樹脂粒子を得ることができる。
- [0066] 有機固体成分(A)を構成する複数の有機固体物質は、水溶性助剤成分(B)に対して異なる親和性を有していてもよい。有機固体成分(A)の複数の有機固体物質の

うち、少なくとも1つの有機固体物質は、助剤成分に対する親和性の高い有機固体物質(親水性樹脂など)であってもよい。親水性樹脂などの助剤成分に対して親和性の高い有機固体物質(樹脂など)は、分散体の形成に伴って、マトリックスの近傍、すなわち、分散相の外側又は外層に位置する傾向がある。

[0067] 従って、助剤成分(B)に対して親和性の高い有機固体物質(例えば、親和性樹脂又は親水性樹脂など)(A2)と、助剤成分(B)に対して親和性の低い有機固体物質(例えば、非親和性樹脂又は疎水性樹脂、前記樹脂(A2)に比べて親和性又は親水性が低い樹脂、ワックス類や脂質類など)(A1)とを組み合わせると、有機固体物質(樹脂など)(A1)を含む芯部とこの芯部を包含し、かつ有機固体物質(A2)を含む殻部とで構成されたコア-シェル構造の分散相(又は樹脂粒子)を形成できる。このような有機固体物質の組合せにおいて、有機固体物質(A1)と有機固体物質(A2)との相溶性が低い(非相溶である)ほど、芯部と殻部との境界がより明確な分散相(又は粒子)を形成できる。すなわち、両物質(樹脂など)の相溶性に応じて、分散相の芯部は、有機固体物質(A1)単独で形成される場合、及び有機固体物質(A1)と有機固体物質(A2)との混合物で形成される場合などがある。なお、複数の有機固体物質として互いに相溶性が高い有機固体物質(樹脂など)の組合せを選択すると、アロイ化された分散相(又は粒子)を得ることができる。

[0068] 分散相(又は複合粒子)をコア-シェル構造とすると、芯部を構成する有機固体物質(樹脂など)の種類と殻部を構成する有機固体物質(樹脂など)の種類とを適宜選択することにより、分散相(又は複合粒子)の内部特性と表面特性とを制御でき、目的に応じて、種々の機能を所望の層(芯部又は殻部)に付与することができる。例えば、芯部を硬度などの機械的物性に優れる樹脂で構成するとともに、殻部を滑性、帯電防止性などの表面物性に優れる樹脂で構成したり、殻部にのみ熱融着特性を付与したりすることができ、有機固体物質(樹脂など)の性質や物性を有効に発現できる複合粒子(複合樹脂粒子など)を得ることもできる。

[0069] 好ましい態様においては、有機固体成分(A)は、助剤成分(B)に対して親和性の低い第1の有機固体物質(又は組成物)(A1)[非親和性(疎水性又は水不溶性)樹脂、樹脂(A2)に比べて低親和性又は低親水性の樹脂(親水性樹脂であってもよい)な

ど]と、親和性の高い第2の有機固体物質(又は組成物)(A2)(親和性樹脂又は親水性樹脂など)とで構成できる。第1の有機固体物質(樹脂など)(A1)と第2の有機固体物質(樹脂など)(A2)とは互いに相溶であってもよく、非相溶であってもよい。このような組合せにおいて、分散相は、第1の有機固体物質(樹脂など)(A1)を含む芯部と、第2の有機固体物質(樹脂など)(A2)を含む殻部とで構成されたコア-シェル構造を有していてもよい。

[0070] 前記親和性樹脂(又は親水性樹脂)としては、極性基、通常、ヒドロキシル基、カルボキシル基、アミノ基、イミノ基($-NH$)、エーテル基、オキシアルキレン基(ポリオキシエチレン基、ポリオキシプロピレン基などのポリオキシ C_{2-4} 直鎖又は分岐状アルキレン基など)、エステル基(又はエステル結合)、アミド基(又はアミド結合)、ウレタン結合($-NHC(=O)O-$)などの親水性基(又は極性基)を有している。親和性樹脂は、前記極性基を単独で又は二種以上組み合わせて有していてもよい。

[0071] このような親和性樹脂としては、前記例示の樹脂のうち、酢酸ビニル系樹脂、ポリビニルアルコール系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリウレタン系樹脂、(メタ)アクリル系樹脂[(メタ)アクリル酸や(メタ)アクリル酸アルキルエステルなどを構成単位として有する(メタ)アクリル系樹脂など]、セルロース誘導体、熱可塑性エラストマー(ポリ C_{2-4} オキシアルキレンユニットをソフトセグメントとして有するポリアミドエラストマー、ポリエステルエラストマー及びポリウレタンエラストマーなど)などの親水性樹脂が挙げられる。これらの親水性樹脂は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

[0072] 第1及び第2の有機固体物質の組み合わせのうち、第1の樹脂と第2の樹脂との組合せとしては、(a)異なる樹脂、例えば、疎水性樹脂(A1)と親水性樹脂(A2)との組合せ、及び(b)同系統の樹脂の組合せなどが挙げられる。同系統の樹脂の組合せには、親水性基などの極性基の濃度が異なる樹脂の組合せなどが含まれる。また、第1の樹脂と第2の樹脂との組合せは、親水性の高い親水性基(カルボキシル基、アミノ基、イミノ基などの水溶性基など)を有する親水性樹脂(A2)と、親水性の低い親水性基(ヒドロキシル基、エーテル基、オキシアルキレン基、エステル基、アミド基、ウレタン結合など)を有する親水性樹脂(A1)との組合せなどであってもよい。前記第1の樹脂

(A1)のうち、疎水性樹脂としては、前記例示の熱可塑性樹脂のうち、ポリオレフィン系樹脂、スチレン系樹脂、疎水性ビニル系樹脂(塩化ビニル系樹脂、フッ素樹脂など)、熱可塑性エラストマー(オレフィン系エラストマー、スチレン系エラストマーなど)などが挙げられる。疎水性樹脂は、非極性基を有する樹脂であつてもよい。これらの疎水性樹脂も単独で又は二種以上組合せて使用できる。

[0073] 第1の樹脂と第2の樹脂との組合せのうち、前記(a)の組合せには、オレフィン系エラストマーやスチレン系エラストマー(A1)と、ポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系エラストマー、ポリエステル系エラストマーやポリウレタン系エラストマー(A2)との組合せなどが含まれる。また、(b)の組合せには、脂肪族ポリエステル系樹脂(A1)(例えば、ポリC₂₋₄アルキレンサクシネート-アジペート共重合樹脂などのコポリエステル;ジカルボン酸成分とジオール成分とラクトンとから得られるコポリエステル(例えば、ポリカプロラクトン-ポリブチレンサクシネート共重合樹脂)など)と、短鎖オキシカルボン酸又はラクトンのホモ又はコポリエステル(A2)(ポリ乳酸など)との組合せなどが含まれる。

[0074] また、有機固体成分(A)を生分解性樹脂[例えば、脂肪族ポリエステル系樹脂(例えば、ポリ乳酸系樹脂やポリC₃₋₁₂ラクトン系樹脂など)、ポリエステルアミドなどの生分解性ポリエステル系樹脂、ビニルアルコール系樹脂、前記セルロース誘導体など]で構成すると、生分解性に優れる樹脂粒子を得ることもできる。

[0075] 樹脂成分を構成する各樹脂の平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによるポリスチレン換算の重量平均分子量、又は粘度平均分子量で、例えば、50,000以下(例えば、10,000〜500,000程度)、好ましくは50,000〜400,000程度、さらに好ましくは10,000〜350,000程度であつてもよい。なお、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによる分子量の測定が困難なセルロース誘導体などの熱可塑性樹脂については、粘度平均分子量を採用できる。なお、樹脂成分(A)の重量平均分子量は、樹脂成分の混練時間や混練温度などによつても調節できる。

[0076] 有機固体成分(A)において、前記第1の有機固体物質(A1)と第2の有機固体物質(A2)との割合(重量比)は、例えば、(A1)/(A2)=30/70〜99/1、好ましくは40/60〜95/5、さらに好ましくは45/55〜90/10(例えば、50/50〜90/10)程度

であってもよい。

[0077] なお、有機固体成分(樹脂成分など)(A)には、分散相の形成を阻害しない範囲で、相溶化剤を添加してもよい。

[0078] (B)水溶性助剤成分

水溶性助剤成分は、少なくともオリゴ糖(B1)を含んでいる。また、オリゴ糖の熱溶融特性を調整するため、水溶性助剤成分は、さらに前記オリゴ糖を可塑化するための可塑化成分(B2)を含んでいてもよい。オリゴ糖(B1)と水溶性可塑化成分(B2)とを組み合わせると、有機固体成分(A)との混練において、水溶性助剤成分(B)の粘度を調整できる。なお、水溶性助剤成分は、有機固体成分と組み合わせて分散体を形成した後、適宜溶出又は洗浄することにより複合粒子(複合樹脂粒子など)を形成できる。

[0079] (B1)オリゴ糖

オリゴ糖(B1)は、2〜10分子の単糖類が、グリコシド結合を介して脱水縮合したホモオリゴ糖と、少なくとも2種類以上の単糖類及び／又は糖アルコールが、2〜10分子グリコシド結合を介して脱水縮合したヘテロオリゴ糖とに大別される。オリゴ糖(B1)としては、例えば、二糖類乃至十糖類が挙げられ、通常、二糖類乃至六糖類のオリゴ糖が使用される。オリゴ糖は、通常、常温で固体である。なお、これらのオリゴ糖は、無水物でもよい。また、オリゴ糖において、単糖類と糖アルコールとが結合していてもよい。なお、オリゴ糖は複数の糖成分で構成されたオリゴ糖組成物であってもよい。このようなオリゴ糖組成物であっても単にオリゴ糖という場合がある。オリゴ糖(又はオリゴ糖組成物)は単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

[0080] 二糖類としては、トレハロース(例えば、 α 、 α -トレハロース、 β 、 β -トレハロース、 α 、 β -トレハロースなど)、コージービオース、ニゲロース、マルトース、イソマルトース、ソホロース、ラミナリビオース、セロビオース、ゲンチオビオースなどのホモオリゴ糖；ラクトース、スクロース、パラチノース、メリビオース、ルチノース、プリメベロース、ツラノースなどのヘテロオリゴ糖が挙げられる。

[0081] 三糖類としては、マルトトリオース、イソマルトトリオース、パノース、セロトリオースなどのホモオリゴ糖；マンニトリオース、ソラトリオース、メレジトース、プランテオース、ゲンチアノース、ウンベリフェロース、ラクトスクロース、ラフィノースなどのヘテロオリゴ

糖が挙げられる。

- [0082] 四糖類としては、マルトテトラオース、イソマルトテトラオースなどのホモオリゴ糖；スタキオース、セロテトラオース、スコロドース、リキノース、パノースの還元末端に糖又は糖アルコールが結合したテトラオースなどのヘテロオリゴ糖が挙げられる。
- [0083] これらの四糖類のうち、パノースの還元末端に単糖類又は糖アルコールが結合したテトラオースは、例えば、特開平10-215892号公報に開示されており、パノースの還元末端に、グルコース、フルクトース、マンノース、キシロース、アラビノースなどの単糖類や、ソルビトール、キシリトール、エリスリトールなどの糖アルコールが結合したテトラオースが例示できる。
- [0084] 五糖類としては、マルトペンタオース、イソマルトペンタオースなどのホモオリゴ糖；パノースの還元末端に二糖類が結合したペンタオースなどのヘテロオリゴ糖が挙げられる。パノースの還元末端に二糖類が結合したペンタオースは、例えば、特開平10-215892号公報に開示されており、パノースの還元末端に、スクロース、ラクトース、セロビオース、トレハロースなどの二糖類が結合したペンタオースが例示できる。
- [0085] 六糖類としては、マルトヘキサオース、イソマルトヘキサオースなどのホモオリゴ糖などが挙げられる。
- [0086] オリゴ糖は、有機固体成分との溶融混練性の観点から、少なくとも四糖類で構成されているのが好ましい。
- [0087] オリゴ糖は、多糖類の分解により生成するオリゴ糖組成物であってもよい。オリゴ糖組成物は、通常、四糖類を含んでいる。オリゴ糖組成物としては、例えば、デンプン糖（デンプン糖化物）、ガラクトオリゴ糖、カップリングシュガー、フルクトオリゴ糖、キシロオリゴ糖、大豆オリゴ糖、キチンオリゴ糖、キトサンオリゴ糖などが挙げられる。
- [0088] 例えば、デンプン糖は、デンプンに酸又はグルコアミラーゼなどを作用させて得られるオリゴ糖組成物であり、複数個のグルコースが結合したオリゴ糖の混合物であってもよい。デンプン糖としては、例えば、東和化成工業（株）製の還元デンプン糖化物（商品名：PO-10、四糖類の含有量90重量%以上）などが挙げられる。
- [0089] ガラクトオリゴ糖は、ラクトースに β -ガラクトシダーゼなどを作用させて得られるオリゴ糖組成物であり、ガラクトシルラクトースとガラクトース（グルコース）の混合物（ n は

1〜4の整数)であってもよい。

- [0090] カップリングシュガーは、デンプンとスクロースにシクロデキストリン合成酵素(CGTase)を作用させて得られるオリゴ糖組成物であり、(グルコース)_n-スクロースの混合物(nは1〜4の整数)であってもよい。
- [0091] フルクトオリゴ糖(フラクトオリゴ糖)は、砂糖にフルクトフラノシダーゼを作用させて得られるオリゴ糖組成物であり、スクロース-(フルクトース)_nの混合物(nは1〜4の整数)であってもよい。
- [0092] これらのオリゴ糖組成物において、溶融混練での急激な粘度低下を防止するため、オリゴ糖組成物中の三糖類、四糖類(特に四糖類)の含有量は、例えば、60重量%以上(60〜100重量%)、好ましくは70重量%以上(70〜100重量%)、さらに好ましくは80重量%以上(80〜100重量%)、特に90重量%以上(90〜100重量%)であつてもよい。
- [0093] オリゴ糖は還元型(マルトース型)であつてもよく、非還元型(トレハロース型)であつてもよいが、還元型のオリゴ糖は、耐熱性に優れるため好ましい。
- [0094] 還元型のオリゴ糖としては、遊離のアルデヒド基又はケトン基を有し、還元性を示す糖であれば、特に限定されず、例えば、コーギービオース、ニゲロース、マルトース、イソマルトース、ソホロース、ラミナリビオース、セロビオース、ゲンチオビオース、ラクトース、パラチノース、メリビオース、ルチノース、プリメベロース、ツラノースなどの二糖類;マルトトリオース、イソマルトトリオース、パノース、セロトリオース、マンニノトリオース、ソラトリオースなどの三糖類;マルトテトラオース、イソマルトテトラオース、セロテトラオース、リキノースなどの四糖類;マルトペンタオース、イソマルトペンタオースなどの五糖類;マルトヘキサオース、イソマルトヘキサオースなどの六糖類などが挙げられる。
- [0095] 一般的に、前記オリゴ糖は、天然物である多糖類の誘導体あるいはそれらの還元によって製造される天然物由来の製造物であるため、環境への負荷を低減できる。
- [0096] 有機固体成分と助剤成分との流動性は、同じであつてもよく、また、異なつていてもよい。混練により、効果的に有機固体成分と助剤成分とを分散させるためには、オリゴ糖の粘度は高いのが望ましい。具体的には、B型粘度計を用いて温度25℃で測

定したとき、オリゴ糖の50重量%水溶液の粘度は、1Pa・s以上(例えば、1〜500Pa・s程度)、好ましくは2Pa・s以上(例えば、2〜250Pa・s、特に3〜100Pa・s程度)、さらに好ましくは4Pa・s以上(例えば、4〜50Pa・s程度)、特に6Pa・s以上(例えば、6〜50Pa・s程度)であり、高粘度オリゴ糖を用いることが望ましい。

[0097] また、オリゴ糖(B1)の融点又は軟化点は、有機固体成分(樹脂成分など)(A)を構成する各有機固体物質(樹脂など)の熱変形温度(例えば、有機固体成分(A)の融点又は軟化点、JIS K 7206で規定されるピカット軟化点)より高いのが好ましい。なお、オリゴ糖の種類[例えば、還元デンプン糖化物などのデンプン糖など]によっては、融点又は軟化点を示さず、分解(熱分解)する場合がある。このような場合、分解温度をオリゴ糖(B1)の「融点又は軟化点」としてもよい。

[0098] オリゴ糖(B1)の融点又は軟化点と、有機固体成分(A)を構成する各有機固体物質(樹脂など)の熱変形温度との温度差は、例えば、1℃以上(例えば、1〜80℃程度)、好ましくは10℃以上(例えば、10〜70℃程度)、さらに好ましくは15℃以上(例えば、15〜60℃程度)である。オリゴ糖(B1)の融点又は軟化点は、有機固体成分(A)の種類などに応じて、70〜300℃の範囲で選択でき、例えば、90〜290℃、好ましくは100〜280℃(例えば、110〜270℃)、さらに好ましくは120〜260℃(例えば、130〜260℃)程度であつてもよい。なお、一般にオリゴ糖の無水物は、高い融点又は軟化点を示す。例えば、トレハロースの場合、二水化物の融点は97℃であるが、無水物の融点は203℃である。オリゴ糖の融点又は軟化点が有機固体成分(A)を構成する各有機固体物質(樹脂など)の熱変形温度より高いと、溶融混練でのオリゴ糖の急激な粘度低下を防止できるだけでなく、オリゴ糖の熱劣化も抑制できる。

[0099] (B2)水溶性可塑化成分

水溶性可塑化成分(B2)としては、オリゴ糖(B1)が水和して水飴状態となる現象を発現できるものであればよく、例えば、糖類、糖アルコールなどが使用できる。これらの可塑化成分は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

[0100] (a)糖類

糖類としては、オリゴ糖(B1)を有効に可塑化するために、通常、単糖類及び／又は二糖類が使用される。これらの糖類は、単独で又は二種以上組み合わせて使用でき

る。

- [0101] 単糖類としては、トリオース、テトロース、ペントース、ヘキソース、ヘプトース、オクトース、ノノース、デコースなどが挙げられる。これらの化合物は、アルドースやケトースであってもよく、ジアルドース(糖の誘導体であって炭素鎖両末端がアルデヒド基である化合物、例えば、テトラアセチルガラクトヘキシジアルドース、イドヘキシジアルドース、キシロペントジアルドース等)、複数のカルボニル基を有する単糖類(オゾン、オノース等のアルドアルコケトース等)、メチル基を有する単糖類(アルトロメチロースなどのメチル糖等)、アシル基(特にアセチル基などのC₂₋₄アシル基等)を有する単糖類(前記アルドースのアセチル体、例えば、アルデヒドグルコースペンタアセチル化合物などのアセチル体など)、カルボキシ基が導入された糖類(糖酸またはウロン酸等)、チオ糖、アミノ糖、デオキシ糖などであってもよい。
- [0102] このような単糖類の具体例としては、例えば、テトロース(エリトロース、トレオロース等)、ペントース(アラビノース、リボース、リキソース、デオキシリボース、キシロース等)、ヘキソース(アロース、アルトロース、グルコース、マンノース、グロース、イドース、ガラクトース、フルクトース、ソルボース、フコース、ラムノース、タロース、ガラクチュロン酸、グルクロン酸、マンヌロン酸、グルコサミン等)などが例示できる。
- [0103] また、単糖類は、ヘミアセタール結合により環状構造を形成した環状異性体であってもよい。単糖類は、旋光性を有している必要はないが、D形、L形、DL形のいずれであってもよい。これらの単糖類は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。
- [0104] 二糖類としては、オリゴ糖(B1)を可塑化できるものであれば、特に制限されず、例えば、前記二糖類のうち、低融点または低軟化点を有する二糖類(例えば、ゲンチオビオース、メリビオース、トレハロース(二水化物)など)、前記単糖類のホモ及びヘテロ二糖類に相当する二糖類(例えば、グルクロン酸とグルコースとが α -1, 6グリコシド結合したグルクロノグルコースなどのアルドビオウロン酸など)などが例示できる。
- [0105] 糖類は、熱安定性に優れるため、還元糖が好ましく、そのような糖類としては、遊離の単糖類の他、前記二糖類のうち、低融点又は低軟化点の還元糖(例えば、ゲンチオビオース、メリビオースなど)が挙げられる。
- [0106] (b)糖アルコール

糖アルコールとしては、アルジトール(グリシトール)などの鎖状糖アルコールであってもよく、イノシットなどの環式糖アルコールであってもよいが、通常は、鎖状糖アルコールが使用される。これらの糖アルコールは、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

- [0107] 鎖状糖アルコールとしては、テトリトール(トレイトール、エリスリトールなど)、ペンチトール[ペンタエリスリトール、アラビトール、リビトール(アドニトール)、キシリトール、リキシトールなど]、ヘキシトール[ソルビトール、マンニトール、イジトール、グリトール、タリトール、ズルシトール(ガラクチトール)、アロズルシトール(アリトール)、アルスリトール]、ヘプチトール、オクチトール、ノニトール、デキトール、及びドデキトールなどが挙げられる。
- [0108] これらの糖アルコールのうち、エリスリトール、ペンタエリスリトール、アラビトール、リビトール、キシリトール、ソルビトール、ズルシトール及びマンニトールが好ましい。糖アルコールは、エリスリトール、ペンタエリスリトール、キシリトールから選択された少なくとも1つの糖アルコールを含む場合が多い。
- [0109] 可塑化成分(B2)は、常温(例えば、15〜20℃程度)で液体(シロップ状)であってもよいが、取扱い性などの点から、通常、固体である場合が多い。助剤成分(B)をオリゴ糖(B1)と可塑化成分(B2)とで構成すると、オリゴ糖(B1)が明瞭な融点や軟化点を示さない熱分解性オリゴ糖であっても、有効に可塑化又は軟化できる。
- [0110] 可塑化成分(B2)の融点又は軟化点は、通常、有機固体成分(A)を構成する複数の有機固体物質(樹脂など)のうち少なくとも1つの有機固体物質(又は各有機固体物質)の熱変形温度(例えば、有機固体成分(A)の融点又は軟化点、JISK7206で規定されるビカット軟化点)以下である。なお、可塑化成分の中には、高融点(例えば200℃以上)を有するにも拘わらず、オリゴ糖と共存させると、実際の融点よりも低い温度で融解する物質が存在する。例えば、ペンタエリスリトールは、実際の融点(260℃)より低温(例えば160〜180℃程度)でオリゴ糖に対する可塑化効果を発揮するとともに、自身も融解状態となる。このような高融点の可塑化成分は、単独では有機固体成分(樹脂成分など)の熱変形温度において融解しないため利用できないが、オリゴ糖と組み合わせることによって有効に利用できる。なお、実際の融点より低温で

オリゴ糖に対する可塑化効果を発揮する可塑化成分(例えば、ペンタエリスリトールなど)においては、オリゴ糖に対して可塑化効果を発揮する温度を、可塑化成分(B2)の「融点又は軟化点」としてもよい。

[0111] 助剤成分(B)の融点又は軟化点は、有機固体成分(A)を構成する各有機固体物質(樹脂など)の熱変形温度以上であってもよく、熱変形温度以下であってもよい。有機固体成分(A)の各有機固体物質(樹脂など)及び助剤成分(B)は、少なくとも混練温度(又は成形加工温度)において溶融又は軟化すればよい。例えば、助剤成分(B)の融点又は軟化点と、有機固体成分(A)を構成する各有機固体物質(樹脂など)の熱変形温度との温度差は、0〜100℃の範囲で選択してもよく、例えば、3〜80℃(例えば3〜55℃)、好ましくは5〜60℃(例えば、5〜45℃)、さらに好ましくは5〜40℃(例えば、10〜35℃)程度であってもよい。なお、助剤成分(B)の融点又は軟化点と、有機固体成分(A)の各有機固体物質(樹脂など)の熱変形温度との温度差が小さい場合(例えば前記温度差が0〜20℃程度である場合)、固化速度の高い助剤成分(B)(例えば、糖成分)により短時間で分散形態を固定化できるという利点がある。

[0112] さらに、助剤成分(B)(例えば、オリゴ糖(B1)と可塑化成分(B2)とを含む助剤成分)のメルトフローレートは、例えば、有機固体成分(A)を構成する各有機固体物質(樹脂など)の熱変形温度(例えば、有機固体成分(A)の融点又は軟化点、前記ビカット軟化点)のうち最も低い温度(融点又は軟化点、ビカット軟化点)より30℃高い温度でJIS K 7210で規定されるメルトフローレートを測定したとき、1以上(例えば、1〜40程度)、好ましくは5以上(例えば、5〜30程度)、さらに好ましくは10以上(例えば、10〜20程度)であってもよい。

[0113] 助剤成分(B)において、可塑化成分(B2)の割合(重量比)は、溶融混練に伴って、可塑化成分が凝集などにより局在化せず、オリゴ糖(B1)を効率的に可塑化できる量、例えば、 $\text{オリゴ糖(B1)} / \text{可塑化成分(B2)} = 99 / 1 \sim 50 / 50$ から選択でき、好ましくは $95 / 5 \sim 60 / 40$ 、さらに好ましくは $90 / 10 \sim 70 / 30$ 程度である。

[0114] 有機固体成分(A)と助剤成分(B)との割合(重量比)は、有機固体成分及び助剤成分の種類や粘度、有機固体成分と助剤成分との相溶性などに応じて選択でき、特

に制限されないが、通常、成形性を損なわない量、例えば、有機固体成分(A)/助剤成分(B)=55/45-1/99、好ましくは50/50-5/95、さらに好ましくは45/55-10/90程度である。

[0115] 本発明において、分散体又は組成物には、必要に応じて、種々の添加剤、例えば、フィラー(粉粒状フィラー、ガラス繊維などの繊維状フィラーなど)、可塑剤又は軟化剤、光分解性付与剤(アナターゼ型酸化チタンなど)、滑剤、安定剤(熱安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、耐候(光)安定剤など)、紫外線散乱剤(酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化亜鉛、酸化鉄などの金属酸化物の粉末など)、分散剤、難燃剤、帯電防止剤、着色剤[油溶性有機染料などの染料;無機又は有機顔料(例えば、鉄、コバルト、ニッケルなどの強磁性金属(粉末);マグネタイト、フェライトなどの強磁性合金(粉末);磁性酸化鉄などの強磁性金属酸化物(粉末)などの強磁性材料も含む)など]、電荷制御剤(ニグロシン染料、トリフェニルメタン系染料、4級アンモニウム塩、グアニジン化合物、イミダゾール化合物、アミン系化合物などの正荷電制御剤;サリチル酸金属錯体、アゾ染料金属錯体、銅フタロシアニン染料、ニトロイミダゾール誘導体、尿素誘導体などの負電荷制御剤など)、流動化剤、ワックス類[ポリエチレンワックス、エチレン共重合体ワックス、ポリプロピレンワックスなどのオレフィン系ワックス;パラフィンワックス;高級脂肪酸又はその誘導体(塩、多価アルコールエステル、アミドなど);エステル系ワックスなど]、架橋剤などの他の添加剤を含んでもよい。なお、添加剤は、分散体を構成する分散相(有機固体成分(A)を構成する各有機固体物質など)及びマトリックスのいずれに含有させてもよい。

[0116] 前記添加剤は、複合粒子(複合樹脂粒子など)の用途などに応じて選択でき、例えば、化粧品(ファンデーション、白粉、頬紅など)などの用途では、紫外線吸収剤(ベンゾフェノン系吸収剤、ケイ皮酸系吸収剤、p-アミノ安息香酸系吸収剤、サリチル酸系吸収剤、ジベンゾイルメタン系吸収剤、ウロカニン酸又はそのエステル、 β -イソプロピルフラノン、 β -カロチンなど)、前記紫外線散乱剤、着色剤などを使用してもよい。トナーなどの画像記録材料用途では、例えば、電荷制御剤、流動化剤、ワックス類、着色剤などを用いてもよい。また、塗料などの用途では、例えば、架橋剤、耐候(光)安定剤、紫外線吸収剤、流動化剤、着色剤などを使用してもよい。

- [0117] これらの添加剤は、それぞれ有効量であればよく、例えば、有機固体成分100重量部に対して、添加剤の総量は、0～100重量部程度の範囲から選択でき、例えば、0～50重量部（例えば、0～30重量部）、好ましくは0.05～20重量部（例えば、0.1～20重量部）、さらに好ましくは0.1～10重量部（例えば、0.5～10重量部）程度であつてもよい。
- [0118] 本発明の分散体において、分散相の平均粒子径は、特に制限されず、用途に応じて0.1 μm ～1mm（例えば、0.1～800 μm ）程度の範囲から選択でき、例えば、0.1～500 μm 、好ましくは0.1～100 μm （例えば、0.5～80 μm ）、さらに好ましくは0.2～50 μm （例えば、0.5～50 μm ）、特に1～40 μm （例えば、1～20 μm ）程度であつてもよい。また、分散相の平均粒子径は、例えば、0.1～10 μm （例えば、0.2～5 μm ）、好ましくは0.5～3 μm （例えば、0.5～2 μm ）程度であつてもよい。
- [0119] 本発明では、分散相の粒子サイズを均一にして粒度分布を小さくできる。分散相の平均粒子径の変動係数(%)（[粒子径の標準偏差/平均粒子径]×100）は、例えば、60以下（例えば5～60程度）、さらに好ましくは50以下（例えば、10～50程度）であつてもよい。
- [0120] 本発明の分散体又は組成物において、分散相の形状は、粒子状であればよく、例えば、球状、楕円体状、多角体状、角柱状、円柱状、棒状、不定形状などであつてもよい。好ましい分散相の形状は、球状（真球状など）である。球状分散体（又は球状粒子）には、真球状に限らず、例えば、長径と短径との長さ比が、例えば、長径/短径=1.5/1～1/1程度である形状も含まれる。長径と短径との長さ比は、好ましくは長径/短径=好ましくは1.3/1～1/1（例えば、1.2/1～1/1）、さらに好ましくは1.1/1～1/1程度であつてもよい。
- [0121] 分散相が、コアシェル構造を有する場合、殻部を構成する有機固体物質と芯部を構成する有機固体物質との割合、有機固体物質の組合せ、助剤成分に対する親和性などを適宜調整することなどにより、用途に応じて、殻部の厚みを適宜調整できる。殻部の厚みは、5 μm 以下、例えば、10nm～5 μm 程度の広い範囲から選択でき、好ましくは1 μm 以下（例えば、10nm～1 μm ）、さらに好ましくは20～800nm（例え

ば、30～500nm)程度であつてもよい。

[0122] 前記分散体は、有機固体成分(A)を構成する複数の有機固体物質と助剤成分(B)とを混練することにより調製でき、通常、混練した組成物を成形し、予備成形体を調製する場合が多い。混練は、慣用の混練機(例えば、単軸もしくは二軸スクルー押出機、ニーダー、カレンダーロールなど)を用いて行なうことができる。また混練に先立ち、各成分は、予め凍結粉碎機などで粉体状に予備加工したり、ヘンシェルミキサー、タンブルミキサー、ボールミルなどで予備混練してもよい。

[0123] 成形法としては、例えば、押出成形、射出成形、ブロー成形、カレンダー成形などが挙げられ、通常、生産性や加工の容易さの点から、押出成形又は射出成形が使用される。予備成形体(又は分散体)の形状は、特に制限されず、0次元の形状(粒状、ペレット状など)、1次元の形状(ストランド状、棒状など)、2次元の形状(板状、シート状、フィルム状など)、3次元の形状(管状、ブロック状など)などであつてもよい。助剤成分の溶出性を考慮すると、ストランド状、棒状、シート状、又はフィルム状に加工することが望ましい。

[0124] 混練物から水溶性助剤成分を溶出させてもよいが、通常、混練後に成形して水溶性助剤成分を溶出する。

[0125] なお、混練温度や成形加工温度は、使用される原材料(例えば、有機固体成分及び助剤成分)に応じて適宜設定することが可能であり、例えば、90～300℃、好ましくは110～260℃(例えば、170～250℃)、さらに好ましくは140～240℃(例えば、170～240℃)、特に170～230℃(例えば、180～220℃)程度である。助剤成分(オリゴ糖および可塑化成分)の熱分解を避けるため、混練温度や成形加工温度を230℃以下にしてもよい。また、混練時間は、例えば、10秒～1時間の範囲から選択してもよく、通常30秒～45分、好ましくは1～30分(例えば、1～10分)程度である。

[0126] 混練及び／又は成形加工により得られた溶融物(例えば、混練物、予備成形体)は、必要により適宜冷却してもよい。このように、溶融物を冷却することにより、溶融状態において、有機固体成分(A)(複数の有機固体物質のうち少なくとも1つなど)と、助剤成分(B)とが相溶であっても、冷却に伴って、表面張力、結晶化などの固化速度の相違などにより分散相を形成でき、分散体を得ることもできる。

[0127] 冷却温度は、有機固体成分(A)の各有機固体物質(樹脂など)の熱変形温度、又は助剤成分(B)の融点若しくは軟化点よりも少なくとも10℃程度低い温度であればよく、例えば、上記温度(有機固体物質(樹脂など)の熱変形温度、又は助剤成分の融点若しくは軟化点)より10～100℃程度低い温度、好ましくは前記温度より15～80℃程度低い温度、さらに好ましくは前記温度より20～60℃程度低い温度であつてもよい。具体的には、例えば、冷却温度は、有機固体物質又は助剤成分の種類に応じて5～150℃の範囲から選択でき、例えば、10～120℃(例えば、10～60℃)、好ましくは15～100℃(例えば、15～50℃)、さらに好ましくは20～80℃(例えば、20～40℃)程度であつてもよい。冷却時間は、有機固体成分や助剤成分の種類、冷却温度等に応じて適宜設定でき、例えば、30秒～20時間の広い範囲から選択してもよく、例えば、45秒～10時間、好ましくは1分～5時間(例えば、1分～1時間)、さらに好ましくは1.5～30分程度であつてもよい。

[0128] また、有機固体成分と助剤成分との相溶性、混練条件(例えば、混練時間、混練温度など)、成形加工温度並びに冷却条件(例えば、冷却時間、冷却温度など)を調整することにより、分散相(又は粒子)の平均粒子径を変化させたり、粒度分布幅をさらに狭めることもできる。

[0129] このようにして得られた分散体は、助剤成分(B)が、海島構造における連続相を形成すると共に、有機固体成分(A)が独立した分散相を形成した相分離構造を有するため、助剤成分を速やかに溶出又は抽出でき、前記分散相(有機固体成分の相)を複合粒子(複合樹脂粒子など)として得ることができる。

[0130] [複合粒子の製造方法]

本発明では、前記分散体から、マトリックスを構成する水溶性助剤成分(B)を溶出し、分散相に対応し、複数の有機固体物質(樹脂など)を含む有機固体成分(A)で構成された複合粒子(複合樹脂粒子など)を製造する。

[0131] 水溶性助剤成分(B)の溶出(又は洗浄)は、水性溶媒、例えば、水、水溶性溶媒(例えば、アルコール類(メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノールなど)、エーテル類(セロソルブ、ブチルセロソルブなど)など)などを用いることにより行うことができる。これらの水性溶媒は、単独で又は二種以上組み合わせて使

用できる。環境への負荷が少なく、工業コストを低減できるため、溶出溶媒として水を用いるのが好ましい。

- [0132] 助剤成分(B)の溶出は、慣用の方法、例えば、前記分散体(又は予備成形体)を、前記水性媒体中に浸漬、分散して、助剤成分を溶出または洗浄(水性溶媒に移行)することにより行うことができる。前記分散体(又は予備成形体)を水性媒体中に浸漬すると、分散体のマトリックスを形成する水溶性助剤成分が徐々に溶出し、分散相(粒子)が、溶出液中に分散される。助剤成分の分散及び溶出を促進するため、適宜、攪拌などを行ってもよい。
- [0133] 助剤成分は、例えば、加圧下において、溶出させてもよいが、通常、常圧下(例えば、 1×10^5 Pa程度)又は減圧下において溶出できる。また、助剤成分の溶出温度は、有機固体成分及び助剤成分に応じて、適宜設定することができ、通常、有機固体物質の融点又は軟化点未満の温度、例えば10〜100℃、好ましくは25〜90℃、さらに好ましくは30〜80℃(例えば、40〜80℃)程度である。本発明の水溶性助剤成分は、水に易溶であるため、大量の水を必要としない。また、得られる溶出液の粘度も低く、容易に回収できる。
- [0134] 複合粒子は、慣用の分離(回収)方法、例えば、濾過、遠心分離などを用いて前記粒子が分散された分散液から回収できる。得られた粒子中には、助剤成分が実質的に残留していないことが望ましいが、例えば、洗浄過程のコスト削減などの点から、助剤成分が複合粒子に少量残存していても、助剤成分が天然物由来の化合物(食品又は食品添加物なども含む)であるため、得られた粒子に与える悪影響は小さく、安全性も高い。なお、粒子における助剤成分(B)の割合は、例えば、3重量%以下であってもよい。
- [0135] なお、溶媒で溶出又は抽出された助剤成分は、慣用の分離手段(例えば、蒸留、濃縮、再結晶、乾燥(フリーズドライ)など)を用いて回収できる。
- [0136] 本発明の複合粒子(複合樹脂粒子など)は、分散体の分散相に対応しており、粒子の形状、平均粒子径、平均粒子径の変動係数は、前記分散相と同様の範囲から選択できる。また、粒子の長径と短径との比も前記分散相と同様の範囲から選択できる。なお、粒子の形状やサイズは、前記溶出溶媒(水性溶媒)に有機固体成分(A)が

溶出しない限り、前記分散相の形状やサイズがそのまま維持される。なお、粒子は、必要に応じて、分級などの手段により、粒子サイズを揃えてもよい。

産業上の利用可能性

[0137] 本発明の複合粒子(複合樹脂粒子など)は、複数の有機固体物質(樹脂など)で構成されているため、有機固体物質(樹脂など)の特性に応じて、単一成分(単一樹脂成分など)で構成された粒子では得られない種々の機能を付与できる。例えば、屈折率差の異なる複数の有機固体物質(樹脂など)を組み合わせると、高い光散乱効果が得られるため、複合粒子を化粧品(例えば、ファンデーション、白粉、頬紅、アイシャドーなど)などの用途において利用できる。また、コアシェル構造を有する複合粒子では、表面特性と内部特性との相違を利用し、種々の用途に利用できる。また、インクジェットプリントなどに使用されるインク(ポリマーインクも含む)や着色トナーなどの画像記録材料、塗料やコート剤(粉体塗装又はスラリー塗装用塗料など)などにも利用できる。なお、複合粒子は、他の微粒子(例えば、無機微粒子など)との混合適性を改良するために使用してもよく、ブロッキング防止剤(例えば、成形体のブロッキング防止剤)、スペーサー(液晶スペーサーなど)、シート又はフィルム用添加剤、半導体のケミカルメカニカルポリッシング(CMP)用の研磨剤などとしても利用できる。

[0138] また、生分解性の樹脂成分を用いて得られる複合樹脂粒子は、生分解性に優れるため、農薬、医薬、塗料(例えば、粉体塗料、船底用塗料など)、コーティング剤、接着剤などのファインケミカル分野における原料又は添加剤などとしても有用である。さらに、農林水産業用、土木用及び建設用フィルムやシートなどへの添加剤、使い捨てオムツなどの衛生用品材料、生体内分解吸収性を必要とする医用素材や徐放性を必要とする徐放性材料などとしても利用できる。

実施例

[0139] 以下に、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。

[0140] 実施例1〜6

表1に示す組成の熱可塑性樹脂成分、水溶性助剤成分で構成された樹脂組成物を、ブラベンダー(東洋精機(株)製、ラボプラストミル)により設定温度200℃で5分間

溶融混練した後、冷却して分散体を作製した。得られた分散体を60℃の湯水中に浸漬し、樹脂粒子の懸濁液を得た。孔径0.45 μm のポリビニリデンフルオライド製のメンブレン膜を用いて、前記懸濁液から不溶分を分離することにより樹脂の微粒子を回収した。

[0141] 参考のため、実施例2で得られた複合樹脂粒子の透過型電子顕微鏡写真を図1(倍率1000倍)に示す。また、実施例2の複合樹脂粒子をテトラヒドロフランにより処理した後の粒子の状態を示す透過型電子顕微鏡写真を図2(倍率1000倍)に示す。

[0142] なお、実施例で用いた成分、及び得られた微粒子の評価方法は以下の通りである。結果を表1に示す。

[0143] (樹脂成分)

樹脂1:ポリスチレン樹脂(東洋スチレン(株)製、GPPS HRM63C)

樹脂2:スチレン-ブタジエンスチレンブロック共重合樹脂(SBS樹脂)(JSR(株)製、TR2003)

樹脂3:ポリアミド12樹脂(ダイセル・デグサ(株)製、ダイアミドL1640)

樹脂4:ポリブチレンサクシネート-ポリカプロラクトン共重合樹脂(ダイセル化学工業(株)製、セルグリーンCBS17X)

樹脂5:ポリ乳酸(三井化学(株)製、レイシア H-100PL)。

[0144] (水溶性助剤成分)

(B1)オリゴ糖:デンプン糖(東和化成工業(株)製、還元デンプン糖化物PO-10、25℃においてB型粘度計で測定した50重量%水溶液の粘度:6.5Pa・s)

(B2)可塑化成分:糖アルコール(東和化成工業(株)製、マリンクリスタルD(-)マンニトール)。

[0145] (複合型樹脂粒子の構造観察)

樹脂微粒子をエポキシ樹脂系化学反応型接着剤(コニシ(株)製、ボンドクイック5)と混合して、前記樹脂粒子が分散した塊状物を作成し、マイクロームにより厚さ約0.05 μm ~0.2 μm の超薄切片に切り出した後、樹脂成分(A)及び樹脂成分(B)を染色し分けることが可能な染色剤(オスミウム酸、ルテニウム酸など)を用いて樹脂粒子を染色し、透過型電子顕微鏡を用いて構造観察を行った。参考のため、実施例2

で得られた複合樹脂粒子を染色した状態(粒子の断面)の透過型電子顕微鏡写真を図3に示す。

[0146] (樹脂粒子の平均粒径)

回収された樹脂微粒子を乾燥した後、走査型電子顕微鏡を用いて微粒子の形状観察を行った。また、乾燥した樹脂微粒子の適当量を純水中に再び分散させることにより懸濁液を調製し、レーザー回折型粒度分布計(島津製作所(株)製、SALD-2000J)を用いて数平均粒子径を測定した。さらに、無作為に抽出した100個の樹脂微粒子に対して標準偏差及び変動係数を算出した。

[0147] [表1]

表 1

	樹脂 (A1) [部]	樹脂 (A2) [部]	(B1) [部]	(B2) [部]	数平均粒子径 [μ m]	粒子形状	粒子構造	殻の厚み [μ m]
実施例 1	樹脂 1 20	樹脂 3 20	75	25	7.2	真球	コア-シェル	<1
実施例 2	樹脂 2 20	樹脂 3 20	75	25	14	真球	コア-シェル	<1
実施例 3	樹脂 2 30	樹脂 3 10	75	25	11	真球	コア-シェル	<1
実施例 4	樹脂 2 20	樹脂 4 20	75	25	5.8	真球	コア-シェル	<1
実施例 5	樹脂 1 20	樹脂 5 20	75	25	6.4	真球	コア-シェル	<1
実施例 6	樹脂 4 20	樹脂 5 20	75	25	6.3	真球	コア-シェル	<1

(表中、部は重量部を示す)

実施例1〜6では、いずれも熱可塑性樹脂(A)を殻とするコア−シェル型でかつ真球状の複合型樹脂粒子が得られた。得られた粒子の殻の厚みはいずれも1 μ m以下であった。また、図3では、ポリアミド12樹脂を殻、スチレン−ブタジエン−スチレンブロック共重合樹脂を核(芯)とするコア−シェル型の真球状複合型樹脂粒子において、核部を形成するスチレン−ブタジエンブロック共重合樹脂のブタジエン部分がオスミウム酸により染色され、透過型電子顕微鏡において黒く観察されているとともに、ポリアミド12樹脂が殻を形成している様が確認できた。このことは、図1の樹脂粒子をスチレン−ブタジエン−スチレンブロック共重合樹脂を溶解するテトラヒドロフランにより処理すると、図2に示すように、殻部のポリアミド樹脂が破れて、スチレン−ブタジエン−スチレン共重合樹脂が溶け出し、殻が潰れた状態となることから明らかである。

請求の範囲

- [1] 溶融可能な有機固体成分(A)で構成された粒子であって、前記有機固体成分(A)が、少なくともオリゴ糖(B1)を含む水溶性助剤成分(B)に対して異なる親和性を有する複数の有機固体物質で構成されている複合粒子。
- [2] 助剤成分(B)に対して異なる親和性を有する複数の樹脂を含む樹脂成分(A)で構成されている請求項1記載の複合粒子。
- [3] 複数の有機固体物質がアロイを形成している請求項1記載の複合粒子。
- [4] 第1の有機固体物質(A1)を含む芯部と、第2の有機固体物質(A2)を含む殻部とで構成されたコア-シェル構造を有している請求項1記載の複合粒子。
- [5] 殻部の厚みが、10nm〜1 μ mである請求項4記載の複合粒子。
- [6] 複数の有機固体物質のうち少なくとも1つの有機固体物質が、非付加重合反応により得られる樹脂である請求項1記載の複合粒子。
- [7] 有機固体成分(A)が、助剤成分(B)に対して親和性の異なる第1の有機固体物質(A1)及び第2の有機固体物質(A2)で構成されており、前記第1の有機固体物質(A1)と第2の有機固体物質(A2)との割合(重量比)が、 $(A1)/(A2)=30/70\sim 99/1$ である請求項1記載の複合粒子。
- [8] 有機固体成分(A)が、疎水性樹脂(A1)と、ヒドロキシル基、カルボキシル基、アミノ基、イミノ基、エーテル基、オキシアルキレン基、エステル基及びアミド基から選択された少なくとも一種の親水性基を有する親水性樹脂(A2)とで構成されている請求項1記載の複合粒子。
- [9] 親水性樹脂(A2)が、酢酸ビニル系樹脂、ポリビニルアルコール系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリウレタン系樹脂及びセルロース誘導体から選択された少なくとも一種を含有する請求項8記載の複合粒子。
- [10] 平均粒子径0.1〜100 μ m及び平均粒子径の変動係数60以下を有し、粒子の長径と短径との長さ比が、 $長径/短径=1.5/1\sim 1/1$ の球状粒子である請求項1記載の複合粒子。
- [11] 複数の有機固体物質を含む有機固体成分(A)で構成された粒子状の分散相が、少なくともオリゴ糖(B1)を含む水溶性助剤成分(B)で構成されたマトリックスに分散し

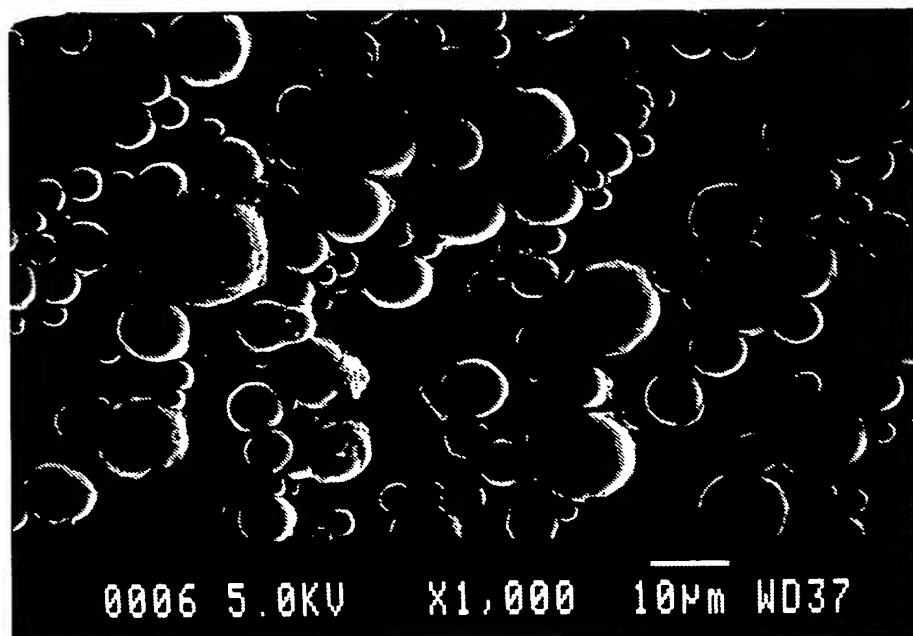
ている分散体。

- [12] 有機固体成分(A)が、互いに非相溶で、かつ助剤成分(B)に対する親和性の異なる第1の有機固体物質(A1)及び第2の有機固体物質(A2)で構成されている請求項1記載の分散体。
- [13] 分散相が、平均粒子径 $0.1\sim 100\mu\text{m}$ 及び平均粒子径の変動係数60以下であり、長径と短径との長さ比(長径/短径) $=1.5/1\sim 1/1$ を有する球状分散相である請求項11記載の分散体。
- [14] オリゴ糖(B1)が少なくとも四糖類で構成されている請求項11記載の分散体。
- [15] オリゴ糖(B1)が、デンプン糖、ガラクトオリゴ糖、カップリングシュガー、フルクトオリゴ糖、キシロオリゴ糖、大豆オリゴ糖、キチンオリゴ糖及びキトサンオリゴ糖から選択された少なくとも一種で構成されている請求項11記載の分散体。
- [16] オリゴ糖(B1)の50重量%水溶液の粘度が、温度 25°C でB型粘度計で測定したとき、 $1\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以上である請求項11記載の分散体。
- [17] 助剤成分(B)が、オリゴ糖(B1)とこのオリゴ糖(B1)を可塑化するための水溶性可塑化成分(B2)とで構成されている請求項11記載の分散体。
- [18] オリゴ糖(B1)が、有機固体成分(A)を構成する複数の有機固体物質のそれぞれの熱変形温度よりも高い温度で融点又は軟化点を示すか、若しくは分解し、可塑化成分(B2)の融点又は軟化点が、前記複数の有機固体物質のうち少なくとも1つの有機固体物質の熱変形温度以下である請求項17記載の分散体。
- [19] 可塑化成分(B2)が、糖類及び糖アルコールから選択された少なくとも一種で構成されている請求項17記載の分散体。
- [20] 糖アルコールが、エリスリトール、ペンタエリスリトール、アラビトール、リビトール、キシリトール、ソルビトール、ズルシトール及びマンニトールから選択された少なくとも一種である請求項19記載の分散体。
- [21] オリゴ糖(B1)と可塑化成分(B2)との割合(重量比)が、オリゴ糖(B1)/可塑化成分(B2) $=99/1\sim 50/50$ である請求項17記載の分散体。
- [22] 有機固体成分(A)が複数の樹脂で構成されており、この複数の樹脂のそれぞれが、JIS K 7206で規定されるビカット軟化点 $60\sim 300^{\circ}\text{C}$ を有し、温度 25°C でB型粘

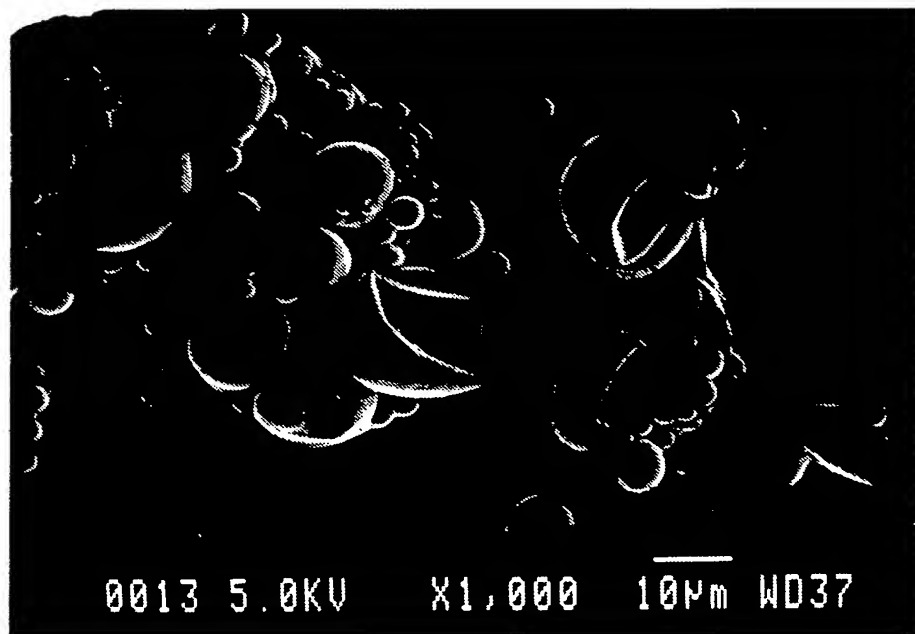
度計で測定したとき、オリゴ糖(B1)の50重量%水溶液の粘度が3〜100Pa・sであり、前記複数の樹脂のビカッ軟化点のうち最も低いビカッ軟化点より30℃高い温度でJIS K 7210で規定されるメルトフローレートを測定したとき、オリゴ糖(B1)と可塑化成分(B2)とで構成された助剤成分(B)のメルトフローレートが1以上である請求項17記載の分散体。

- [23] 有機固体成分(A)と助剤成分(B)との割合(重量比)が、有機固体成分(A)/助剤成分(B) = 55/45〜1/99である請求項11記載の分散体。
- [24] 請求項11記載の分散体から、助剤成分(B)を溶出し、複数の有機固体物質を含む有機固体成分(A)で構成された複合粒子を製造する方法。

〔図1〕

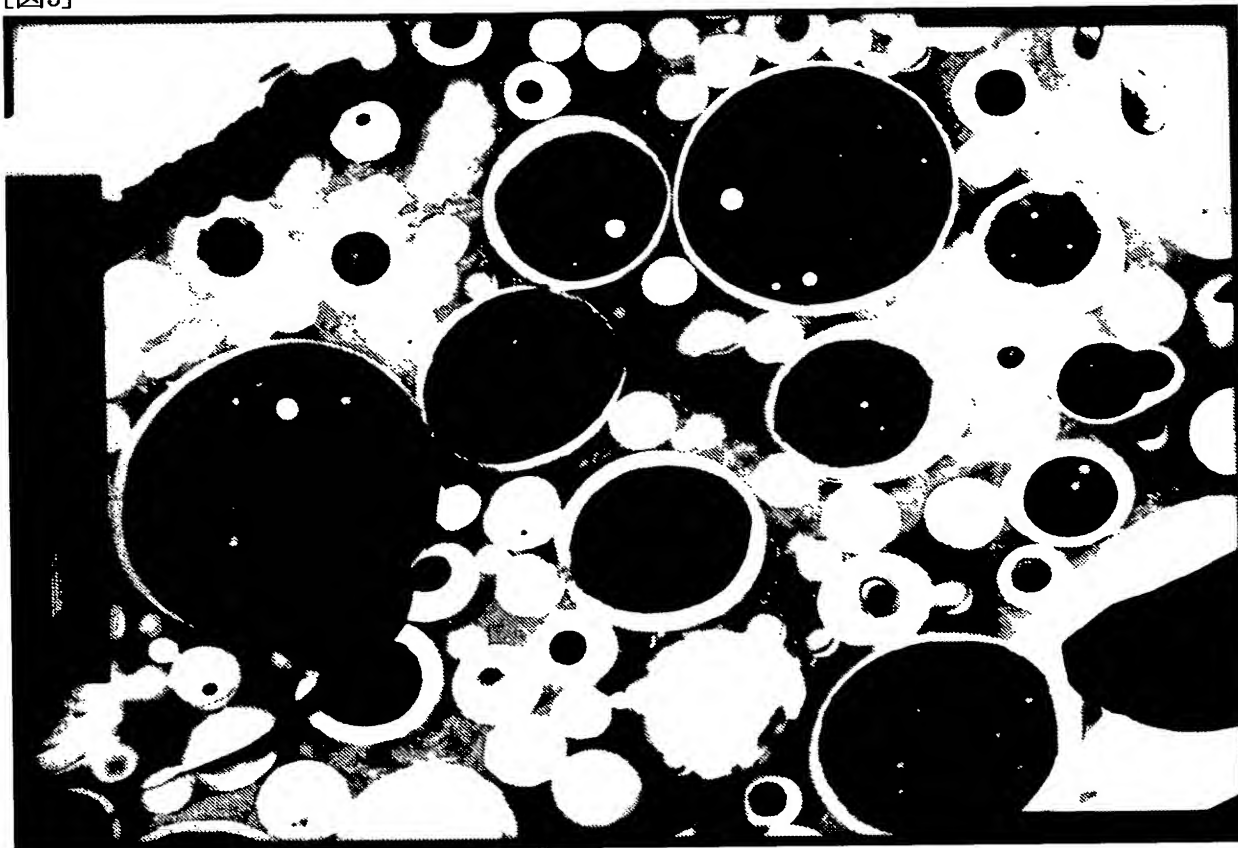


〔図2〕



REST AVAILABLE COPY

[☒] 3



BEST AVAILABLE COPY

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2004/016655

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C08J3/12, C08L101/00//A61K7/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ C08J3/12, C08L1/00-101/16

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2003-34725 A (Kao Corp.), 07 February, 2003 (07.02.03), Claim 4; Par. No. [0018] & EP 1258290 A2 & US 2003/65087 A1	1, 2, 4-8 10-24
X A	JP 2001-114901 A (Kabushiki Kaisha Technology Resources Inc.), 24 April, 2001 (24.04.01), Claim 1; Par. Nos. [0005], [0006] (Family: none)	1-3, 6-9 10-24
X A	JP 7-70255 A (Takeda Chemical Industries, Ltd.), 14 March, 1995 (14.03.95), Claim 1 (Family: none)	1, 2, 4, 5, 7 10-24

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
14 January, 2005 (14.01.05)

Date of mailing of the international search report
01 February, 2005 (01.02.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 2004)

BEST AVAILABLE COPY

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. C08J 3/12, C08L101/00//A61K 7/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. C08J 3/12, C08L 1/00-101/16

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-2005年

日本国公開実用新案公報 1971-2005年

日本国登録実用新案公報 1994-2005年

日本国実用新案登録公報 1996-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2003-34725 A (花王株式会社) 2003. 02. 07、【請求項4】、段落【0018】	1、2、4-8
A	&EP 1258290 A2 &US 2003/65087 A1	10-24
X	JP 2001-114901 A (株式会社テクノロジー・リソース・インコーポレーテッド) 2001. 04. 24、【請求項1】、段落【0005】、【0006】 (ファミリーなし)	1-3、6-9
A		10-24

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文書の日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

14. 01. 2005

国際調査報告の発送日

01. 2. 2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

森川 聡

4 J

9268

電話番号 03-3581-1101 内線 3456

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	J P 7-70255 A (武田薬品工業株式会社) 1995. 03. 14、【請求項1】 (ファミリーなし)	1、2、4、 5、7 10-24